



**DANIELA DAS NEVES
MARQUES**

**Avaliação do desempenho dos componentes de
cartão em embalagens**



**DANIELA DAS NEVES
MARQUES**

**Avaliação do desempenho dos componentes de
cartão em embalagens**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e supervisão do Senhor Mário Fernando Mota das Neves, Diretor da Empresa Cartig, Cartão e Artigos para Embalagem, Lda.

Este trabalho foi financiado através dos fundos do projeto VALE I&D CENTRO2020 CENTRO-01-0247-FEDER-018935, 2016-2017 com apoio financeiro da ANI e do ERDF-COMPETE.

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa
Técnico Superior de Investigação do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel

agradecimentos

A realização desta dissertação contou com importantes apoios e incentivos aos quais estarei eternamente grata.

Primeiramente, faço um agradecimento à empresa Cartig, Cartão e Artigos para Embalagem, Lda. devido a toda a cooperação, integração e ajuda. O meu contentamento é grande por todo o crescimento pessoal e profissional proporcionado pela empresa, assim como todo o trabalho desenvolvido em conjunto com a mesma.

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento aos meus orientadores, o Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin e o Senhor Mário Fernando Mota das Neves pela disponibilidade, suporte, conhecimento e total colaboração ao longo da realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer também, à Engenheira Vânia Dias da empresa em questão, à Mestre Sandra Magina, aluna de Doutoramento da Universidade de Aveiro e à Doutora Maria Adelaide Salvador, bolsreira de investigação no projeto da Cartig Cartão e Artigos para Embalagem, Lda. em parceria com a Universidade de Aveiro, por todo o auxílio, atenção, disponibilidade, ajuda e incentivo.

Por último, um agradecimento especial à minha família e amigos, que sempre estiveram ao meu lado durante este percurso, pelo companheirismo, a força, a amizade e a coragem proporcionada na superação dos obstáculos que foram surgindo ao longo deste trabalho.

Destaco, o Filipe Carriço, a Inês Mendes, a Maria João, a Beatriz Marques e a Carla Caniçais por me ajudarem a ultrapassar todos os desafios e dificuldades com que me deparei nesta dissertação. A eles, um enorme obrigado pela amizade, amor, apoio incondicional e por estarem presentes num dos momentos mais marcantes da minha vida profissional e pessoal.

Assim, dedico a todos a realização da minha dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química.

palavras-chave

Embalagem, cartolina, cola, ângulo de contacto, propriedades físico-mecânicas, adesividade, contracolagem, colagem.

resumo

Esta dissertação tem como objetivo avaliar a influência de matérias-primas pré-selecionadas e das condições processuais utilizadas no fabrico de embalagens de cartão da Empresa Cartig, Cartão e Artigos para Embalagem, Lda. Propõe-se neste trabalho, melhorar a aparência do produto final, tendo em consideração a qualidade e a fiabilidade dos produtos, face aos seus clientes.

Inicialmente, determinou-se a composição química e morfológica de três cartolinas distintas pré-selecionadas, com gramagens diferentes, Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻². Estas cartolinas fazem parte da embalagem final de cartão.

Através da técnica de medição do ângulo de contacto, comparou-se o desempenho das cartolinas referidas anteriormente, a diferentes condições de humidade (40% e 80%) e temperatura (≈20°C e 35°C), para avaliar as condições processuais no fabrico das embalagens. A partir desta mesma técnica, estudou-se o desempenho de contracolagem e colagem das colas frias, Euroflex 5119 e INDU C 2065, usadas no processo contracolagem de cartolinas, e Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362 utilizadas no processo colagem de embalagens da empresa.

Ainda neste trabalho, determinaram-se as propriedades e as características das colas frias utilizadas no processo de colagem e contracolagem, através do pH, teor de sólidos, viscosidade, assim como, das técnicas FTIR-ATR e TGA.

A análise térmica DCS foi aplicada apenas à cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada na colagem das embalagens.

Estimaram-se as propriedades físico-mecânicas das cartolinas pré-selecionadas que são fundamentais para a caracterização da resistência e qualidade do material. O tempo de secagem ótimo das colas utilizadas no processo de colagem da empresa foi determinado através de ensaios fabris, com um estudo da humidade relativa ao longo do tempo das cartolinas China 200 g·m⁻² e Avelino Bastos 225 g·m⁻². O grau de adesividade foi determinado através do Teste de Adesividade (PAT) a todas as colas e cartolinas envolvidas no trabalho.

Verificou-se que as condições fabris (temperatura e humidade) influenciam bastante os resultados de contracolagem, especialmente a baixas temperaturas. Nesta dissertação conclui-se também que, a cola mais favorável para o processo de colagem da empresa é a cola Aquence FB 7371 e, no processo de contracolagem é a Euroflex 5119, sendo que estas impregnam-se pouco nas cartolinas e cancelados em condições de temperaturas elevadas e humidades reduzidas (35°C e 40%), evitando prejudicar a aparência da embalagem. Por último, face às três cartolinas pré-selecionadas, a Brasil 250 g·m⁻² é a cartolina com melhores características, propriedades de resistência, qualidade e relação cola/adesividade. Esta em condições de baixa humidade e temperaturas elevadas apresenta elevados ângulos de contacto com as colas estudadas, mantendo uma adesividade elevada e uma boa performance.

keywords

Packages, cardboard, glue, contact angle, physical-mechanical properties, adhesivity, backed gluing, gluing.

abstract

This dissertation aims to evaluate the influence of pre-selected raw materials and the procedural conditions used in the manufacture of carton packs of the company Cartig, Cartão e Artigos para Embalagem, Lda. The objective of this work was to improve the appearance of the final product, considering the quality and reliability of the products, for the customers.

Initially, the chemical and morphological composition of three pre-selected different cardboards with different weights, namely, Barcelona 250 g·m⁻², Brazil 250 g·m⁻² and Brazil 225 g·m⁻², were determined. These cartons are part of the final carton package.

Through the contact angle measurement technique, the performance of the above-mentioned cardboards was compared to different humidity conditions (40% and 80%) and temperature (≈20 ° C and 35 ° C) to evaluate the procedural conditions in the manufacturing of packages. Using the same technique, the glue performance and gluing performance of the cold glues, Euroflex 5119 and INDU C 2065, used in the backed gluing process of cardboards, and Aquence FB 7371 and Aquence FB 7362 used in the gluing process of the company packaging were studied.

Also in this work, the properties and characteristics of cold glues used in the gluing and backed gluing processes were determined through pH, solids content, viscosity, as well as FTIR-ATR and TGA techniques. Thermal DCS analysis was applied only to the hot glue Technomelt Supra Ultra GA 3920 used in the gluing of packages.

The physical-mechanical properties of the pre-selected cardboards were determined, being these fundamental for the characterization of the strength and quality of the material. The optimal drying time of the glue used in the gluing process of the company was determined by manufacturing tests, the study of moisture over time, to the cardboards China 200 g·m⁻² and Avelino Bastos 225 g·m⁻². The degree of adhesiveness was determined through the Pin Adhesion Test (PAT) to all glues and cardboards involved in the work.

It has been found that the manufacturing conditions (temperature and humidity) greatly influence the results of the backed gluing, especially at low temperatures. In this dissertation, it is also concluded that the glue most favorable to the gluing process of the company is the glue Aquence FB 7371 and, in the process of back gluing is the Euroflex 5119, which impregnates less in the cardboards on conditions of high temperatures and reduced humidity (35°C and 40%), avoiding to spoil the appearance of the packaging. Finally, comparing the three pre-selected cardboards, Brazil 250 g·m⁻² is the cardboard with the best characteristics, resistance properties, quality and glue/adhesion ratio. It is in conditions of low humidity and high temperatures that it has high angles of contact with the glues studied, maintaining a high adhesiveness and good performance.

Índice

1) Introdução	1
1.1) Contextualização	1
1.2) Empresa Cartig, Cartão e Artigos para embalagem, Lda.	2
1.2.1) Gama de produtos e mercado-alvo da empresa.....	2
1.2.2) Processo de fabrico de embalagens de cartão da CARTIG.....	2
1.3) Importância das embalagens de cartolina na atualidade.....	6
2) Revisão Bibliográfica.....	7
2.1) Tipos e características de cartolina.....	7
2.2) Tipos e características de cartão canelado.....	9
2.3) Tipos e propriedades de colas.....	11
2.3.1) Colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água	12
2.3.1.1) Cola fria utilizada no processo de contracolagem da CARTIG	12
2.3.1.2) Cola fria proposta para o estudo do processo de contracolagem.....	12
2.3.1.3) Cola fria utilizada no processo de colagem da CARTIG	12
2.3.1.4) Cola fria proposta para o estudo do processo de colagem	13
2.3.2) Cola quente ou hot melt	13
2.3.2.1) Cola hot melt utilizada no processo de colagem da CARTIG	14
2.4) Testes físico-mecânicos.....	15
2.5) Avaliação da energia de superfície através dos ângulos de contacto	18
2.6) Análise Química.....	18
3) Materiais e métodos	21
3.1) Análise Química.....	21
3.1.1) Preparação e determinação do teor de humidade das pastas das cartolinas	21
3.1.2) Determinação do teor de extratáveis	21
3.1.3) Determinação do teor de lenhina Klason	21
3.1.4) Determinação do teor de cinzas	22
3.1.5) Determinação da percentagem de açúcares neutros	22
3.2) Determinação da energia de superfície através dos ângulos de contacto	22
3.2.1) Equipamento OCA DataPhysics	22
3.2.2) Equação de Laplace-Young	23
3.2.3) Determinação da energia de superfície	23

3.3) Análise das colas	24
3.3.1) Teor de sólidos	24
3.3.2) Viscosimetria	24
3.3.3) Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.3.4) Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
3.3.5) Calorimetria diferencial de varrimento (DCS).....	27
3.4) Ensaio no processo de colagem de embalagens realizados na empresa.....	27
3.5) Testes físico-mecânicos.....	28
4) Análise e discussão dos resultados.....	29
4.1) Análise Química.....	29
4.2) Análise da energia de superfície das cartolinas através dos ângulos de contacto.....	32
4.2.1) Análise de colas através da medição de ângulos de contacto	35
4.3) Análise e caracterização das colas em estudo	38
4.3.1) Análise dos espectros de Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATIR).....	39
4.3.2) Análise termogravimétrica (TGA)	43
4.3.3) Calorimetria diferencial de varrimento (DCS).....	45
4.4) Determinação do tempo de secagem ótimo das colas do processo de colagem da empresa	46
4.5) Testes físico-mecânicos.....	48
5) Conclusão.....	53
6) Bibliografia	57
7) Anexos	61
7.1) Anexo A - Procedimentos laboratoriais da análise química.....	61
7.1.1) Preparação das cartolinas para a realização da análise química.....	61
7.1.2) Procedimento experimental da determinação do teor de humidade.....	62
7.1.3) Procedimento para determinação do teor de extratáveis	63
7.1.4) Procedimento experimental da determinação do teor de lenhina.....	64
7.1.5) Procedimento experimental da determinação do teor de cinzas.....	66
7.1.6) Procedimento experimental para a análise dos açúcares.....	67
7.2) Anexo B – Procedimento experimental dos ângulos de contacto.....	70
7.2.1) No laboratório	70

7.2.2) No equipamento OCA DataPhysics	71
7.2.2.1) Água, diiodometano e formamida	71
7.2.2.2) Colas de contracolagem e colagem utilizadas na empresa.....	71
7.3) Anexo C – Testes físico-mecânicos	72
7.4) Anexo D – Ensaios fabris para determinação do tempo ótimo de secagem das colas do processo de colagem da empresa.....	74
7.5) Anexo E – Problemas identificados nas embalagens de cartão.....	79

Nomenclatura

Abreviaturas

AB	Cartolina Avelino Bastos 225 g·m ⁻²
Ara	Arabinose
CA	Ângulo de contacto
CHI	Cartolina China 200 g·m ⁻²
DM	Direção de máquina
DIM	Diiodometano
DT	Direção Transversal
Fuc	Fucose
FOR	Formamida
Gal	Galactose
Glc	Glucose
Man	Manose
pH exp	pH experimental
pol.	Polímeros
pt	Pontos
Rha	Ramnose
Rib	Ribose
Xyl	Xilana

Acrónimos

BOPP	Polipropileno Biorientado
CNK	<i>Coated Natural Kraft</i>
CRB	<i>Clay-Coated Recycled Board</i>
CUK	<i>Coated Unbleached Board</i>
DCS	Calorimetria diferencial de varrimento
FBB	<i>Folding Boxboard</i>
FTIR	Espectroscopia Infravermelho Transformada de <i>Fourier</i>
FTIR - ATR	Espectroscopia Infravermelho Transformada de <i>Fourier</i> – Reflexão Total Atenuada
IV	Infravermelho
NCSS	Polipropilato Semiquímico de Sulfito Neutro

OWRK	Owens-Wendt-Rable-Kaelble
PAT	<i>Pin Adhesion Test</i>
PDA	Análise de Penetração Dinâmica
PE	Polietileno
PSA	Adesivo/cola sensível à pressão
PVA	Poliacetato de vinilo
SBB	<i>Solid Bleached Board</i>
SBS	<i>Solid Bleached Sulphate</i>
SUB	<i>Solid Unbleached Board</i>
SUS	<i>Solid Unbleached Sulphate</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
UCRB	<i>Uncoated Recycled Boxboard</i>
WLC	<i>White-Lined Chipboard</i>

Símbolos

HR	Humidade Relativa	%
rpm	Rotações por minuto	
T	Temperatura	°C
T _{amb}	Temperatura ambiente	°C
T _c	Temperatura de cristalização	°C
T _d	Temperatura de degradação ou decomposição	°C
T _{di}	Temperatura de degradação inicial	°C
T _{dmáx}	Temperatura de degradação máxima	°C
T _g	Temperatura de transição vítrea	°C
γ_{SG}	Tensão superficial da interface sólido/gás	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{SL}	Tensão superficial da interface sólido/líquido	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{LG}	Tensão superficial da interface líquido/gás	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_l	Tensão superficial total do líquido-padrão	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_l^p	Componente polar do líquido-padrão	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_l^d	Componente dispersiva do líquido-padrão	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_s	Energia de superfície da cartolina	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_s^p	Componente polar da cartolina	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_s^d	Componente dispersiva da cartolina	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
θ	Ângulo de contacto	°

Índice de Figuras

Figura 1 - TMB-E Semi-Automatic Flute Laminator [3].	4
Figura 2 - Máquina do processo de corte por matriz em leito plano [5].	4
Figura 3 - Máquina de dobragem e colagem (acabamento final).	5
Figura 4 - Principais tipos de cartolina [9].	7
Figura 5 - Estrutura do cartão canelado adaptado de [11].	9
Figura 6 - Tipos de cartão canelado: (a) face simples, (b) cartão canelado simples, (c) cartão canelado duplo (d) cartão canelado triplo [11].	10
Figura 7 - Composição típica de uma cola hot melt [15].	14
Figura 8 - Equipamento de medição de espessura de uma amostra de papel ou cartão.	15
Figura 9 - Equipamento utilizado nos testes de resistência à tração e rutura.	16
Figura 10 - Equipamento usado no teste de resistência ao rasgamento.	16
Figura 11 - Equipamento utilizado no teste de resistência de rebentamento.	16
Figura 12 - Pinos colocados no canelado (à esquerda) e equipamento do teste de adesividade PAT (à direita).	17
Figura 13 - Equipamento PDA.	17
Figura 14 - Ilustrações de ângulos de contacto de gotas de líquido numa superfície sólida e homogénea [18].	18
Figura 15 - Composição química da madeira [19].	19
Figura 16 - Equipamento OCA DataPhysics.	22
Figura 17 - Medição do ângulo de contacto utilizando o modelo de Laplace-Young.	23
Figura 18 - Viscosímetro Visco STAR - R (Fungilab S.A.).	25
Figura 19 - Espectrofotómetro Spectrum BX (Perkin Elmer).	26
Figura 20 - Equipamento TGA.	26
Figura 21 - Equipamento DCS.	27
Figura 22 - Esquema da máquina de colagem existente na empresa.	27
Figura 23 – Espectro de FTIR da lenhina de Eucalipto.	30
Figura 24 – Espectro de FTIR da lenhina de Abeto.	31
Figura 25 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Barcelona $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.	31
Figura 26 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Brasil $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.	31
Figura 27 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Brasil $225 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.	32
Figura 28 - Espectro de FTIR-ATR do polímero PVA [36].	39
Figura 29 - Espectro FTIR-ATR do polímero PE [37].	39
Figura 30 - Espectro de FITR-ATR da cola Aquence FB 7371.	40

Figura 31 - Espectro de FTIR-ATR da cola Aquence FB 7362.	40
Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920.	40
Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR da cola Euroflex 5119	41
Figura 34 - Espectro de FTIR-ATR da cola INDU C 2065.	41
Figura 35 – Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Euroflex 5119 do processo de contracolagem.	43
Figura 36 - Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Aquence FB 7371 usada no processo de colagem.	44
Figura 37 – Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada no processo de colagem.	44
Figura 38 - Curva de DCS da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada no processo de colagem.	45
Figura 39 - Curvas de molhabilidade dinâmica das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² (vermelho), Brasil 250 g·m ⁻² (castanho) e Brasil 225 g·m ⁻² (azul claro).	49
Figura 40 – Testes PAT realizados com as colas Euroflex 5119 e INDU C 2065 às cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , Avelino Bastos 225 g·m ⁻² e China 200 g·m ⁻²	50
Figura 41 - Testes PAT realizados com as colas Aquence FB 7371, Aquence FB 7362 e Technomelt Supra Ultra GA 3920 às cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , Avelino Bastos 225 g·m ⁻² e China 200 g·m ⁻²	51
Figura 42 – Pastas celulósicas das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² (1), Brasil 225 g·m ⁻² (2) e Brasil 250 g·m ⁻² (3).	62
Figura 43 – Procedimento experimental: (1) Secagem a 105±1°C das pastas na estufa, (2) Arrefecimento das pastas no exsiccador e (3) Armazenamento e conservação das pastas com humidade específica em sacos zip.	63
Figura 44 – Montagem da extração Soxhlet em série.	64
Figura 45 - Procedimento experimental: (1) Hidrólise da pasta com ácido sulfúrico, (2) Extração e isolamento da lenhina da pasta, (3) Filtração da lenhina, (4) secagem e armazenamento da lenhina... ..	66
Figura 46 - Procedimento experimental: (1) Cadinhos com as amostras das pastas das cartolinas, (2) Incineração das pastas das cartolinas na mufla a 525±1°C, (3) Cadinhos com as cinzas, após a incineração das pastas na mufla.	67
Figura 47 - Procedimento experimental desenvolvido para o Teste de Adesividade (PAT).	72
Figura 48 - Princípio de funcionamento do equipamento Surface & Sizing Tester (EST 12 - emtec).	73
Figura 49 - Cartolina China 200 g·m ⁻² contracolada com a cola INDU C 2065 para o teste PAT.	79
Figura 50 - Cartolina Avelino Bastos 225 g·m ⁻² contracolada com a cola INDU C 2065 para o teste PAT.	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características e aplicações dos diferentes tipos de cartolina [10].....	8
Tabela 2 - Perfis de tamanho das ondas do canelado do cartão. [11,12].....	10
Tabela 3 - Tipos de colas, colas naturais e colas sintéticas [13, 14].	11
Tabela 4 - Propriedades físicas da cola sintética hot melt Technomelt Supra Ultra GA 3920.....	14
Tabela 5 - Composição química de espécies de árvores de madeira hardwood e softwood [20,21].....	20
Tabela 6 – Tensão superficial total e componentes polares e dispersivas da água, formamida e diiodometano.	23
Tabela 7 - Testes físico-mecânicos realizados às cartolinas e respectivas normas.	28
Tabela 8 - Teor de extratáveis, lenhinas Klason e cinzas das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² e Brasil 225 g·m ⁻²	29
Tabela 9 - Análise de açúcares das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² e Brasil 225 g·m ⁻²	29
Tabela 10 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , a 40% e 80% de humidade, à temperatura ambiente (≈20°C), com três líquidos-padrão distintos.....	33
Tabela 11 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , a 40% e 80% de humidade, à temperatura de 35°C, com três líquidos-padrão distintos.	33
Tabela 12 - Energia superficial, componentes polares e dispersivas para cada uma das cartolinas em estudo, às condições de humidade de 40% e 80% e temperatura de 20°C e 35°C.....	34
Tabela 13 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , a 40% e 80%, a 20°C, com as colas Euroflex 5119 e INDU C 2065, no tempo 0 e ao fim de 3 minutos.	36
Tabela 14 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² , Brasil 225 g·m ⁻² , a 40% e 80%, à temperatura de 35°C, com a cola Euroflex 5119, no tempo 0 e ao fim de 3 minutos..	36
Tabela 15 - Ângulos de contacto da cartolina Brasil 225 g·m ⁻² , a 40%, à temperatura ambiente (≈20°C), com as colas Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362, no Tempo 0 e ao fim de 3 minutos.....	37
Tabela 16 - Valores teóricos e experimentais do pH das colas de contracolagem e colagem das embalagens.	38
Tabela 17 - Valores experimentais do teor de sólidos e viscosidade medidos a 105±1°C e a 25±1°C, respetivamente, das colas de contracolagem e colagem das embalagens.....	38
Tabela 18 - Caracterização das colas a partir da análise dos espectros FTIR-ATR [27].	42
Tabela 19 - Análise do grau de colagem e tempo de secagem da cola fria e quente no processo de acabamento final das embalagens.	46

Tabela 20 - Testes físico-mecânicos das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² e Brasil 225 g·m ⁻²	48
Tabela 21 - Teor de molhabilidade das cartolinas Barcelona 250 g·m ⁻² , Brasil 250 g·m ⁻² e Brasil 225 g·m ⁻²	49
Tabela 22 - Princípio de funcionamento do equipamento e teste PDA detalhado.	73
Tabela 23 – Primeiro ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.	74
Tabela 24 - Segundo ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.	75
Tabela 25 - Terceiro ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.	75
Tabela 26 - Quarto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens. .	76
Tabela 27 - Quinto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens. .	76
Tabela 28 - Sexto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens. ...	77
Tabela 29 - Primeiro ensaio com plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.	78
Tabela 30 - Segundo ensaio com plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.	78

Índice de Equações

Equação 1 – Equação de Laplace-Young	23
Equação 2 – Equação do modelo OWRK.....	24

1) Introdução

1.1) Contextualização

A realização da dissertação em ambiente empresarial foi proposta pela empresa Cartig, Cartão e Artigos para embalagem, Lda. em conjunto com a Universidade de Aveiro. Esta dissertação tem como objetivo avaliar a influência de humidade e temperatura no desempenho de diversas cartolinas e colas, de maneira a avaliar as condições processuais no fabrico de embalagens de cartão da CARTIG, a fim de melhorar a aparência do produto final. As cartolinas pré-selecionadas são as que causam pior aparência nas embalagens, devido a problemas de rasgamento, dobragem e ondulação notória do cartão canelado no revestimento da embalagem. O problema central deve-se à absorção da humidade ambiente e da impregnação da cola por parte de cartolinas e do cartão canelado no processo de contracolagem e colagem das embalagens. O plano de trabalho delineado para a dissertação consta em:

- Definição do problema e das matérias-primas a serem estudadas;
- Recolha de informação sobre as matérias-primas, produtos finais da empresa e processos de fabrico associados aos mesmos;
- Análise química das matérias-primas previamente selecionadas;
- Avaliação da energia de superfície através da medição do ângulo de contacto;
- Análises térmicas das matérias-primas pré-selecionadas;
- Ensaios na empresa de forma a analisar o desempenho das matérias-primas no processo de colagem da empresa;
- Avaliação das propriedades físico-mecânicas das matérias-primas pré-selecionadas.

Durante este período, obteve-se a oportunidade de interagir com diferentes realidades de trabalho, tanto na parte experimental realizada na empresa, como a que fora realizada no Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro. Esta interação resultou numa grande partilha de conhecimentos e num grande crescimento a nível profissional através do contacto com diferentes pessoas especializadas na área da indústria do papel e cartão. Além disso resultou num enriquecimento pessoal proporcionado pela adaptação ao ambiente fabril e pela utilização das ferramentas adquiridas durante o Mestrado Integrado em Engenharia Química, de forma a responder aos objetivos propostos nesta dissertação.

Por fim, destaca-se a incorporação de parte da dissertação num projeto denominado por “Avaliação de desempenho dos componentes de cartão em embalagens”, um projeto de investigação científica e desenvolvimento tecnológico VALE I&D CENTRO 2020, CARTIG SA, CENTRO-01-0247-FEDER-018935, no ano letivo de 2016/2017.

1.2) Empresa Cartig, Cartão e Artigos para embalagem, Lda.

A Cartig, Cartão e Artigos para embalagem, Lda., localiza-se na freguesia da Amoreira da Gândara, no concelho de Anadia, na cidade de Aveiro. A empresa de cariz familiar foi criada em 1996, cuja atividade consiste na transformação de cartão e comercialização de produtos de embalagem, oferecendo soluções diversificadas e de qualidade.

O sentido visionário e a aposta em produtos de qualidade têm permitido à CARTIG um crescimento gradual. O sucesso da mesma deve-se à qualidade dos seus produtos, às relações de parceria com os clientes, fornecedores e outras entidades. A empresa ambiciona ser pioneira em soluções de embalagens e de todos os produtos complementares ao embalamento, não descurando a melhoria contínua. A CARTIG assenta em três tipos de valores: a qualidade, o ambiente e a variedade de soluções de embalagens para o cliente.

1.2.1) Gama de produtos e mercado-alvo da empresa

A empresa tem várias soluções comerciais em caixas, filmes, fitas, produtos para acondicionamento e outros produtos para embalagens, nomeadamente: caixas de offset, caixas de flexografia, cantoneiras, cartão canelado em bobine, filme extensível, fitas adesivas, espumas de plástico e bolhas de ar [1].

Os principais clientes da CARTIG localizam-se nos distritos de Aveiro, Leiria, Coimbra e Viseu e são maioritariamente clientes no âmbito do setor alimentar, do setor dos vinhos, refrigerantes e empresas em geral que necessitam de produtos para embalagem e acondicionamento dos seus materiais. No mercado internacional os seus clientes são constituídos por empresas francesas e outros mercados com entreposto aduaneiro [1].

1.2.2) Processo de fabrico de embalagens de cartão da CARTIG

➤ Preparação das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas pela empresa são cartolinas, cartão canelado, colas frias e cola quente. As colas são fornecidas em contentores plásticos ou baldes e são provenientes das empresas Barbocol – Colas e Equipamentos, Lda. que representa em Portugal a marca Henkel, a Indulutex Chemicals, S.A. e a EOC Group. As cartolinas utilizadas no processo produtivo de embalagens da empresa são provenientes de vários países, tais como, Itália, Barcelona, Brasil, China, entre outros. Os cartões canelados utilizados no processo produtivo da CARTIG advêm das empresas Fábrica de Papel e Cartão da Zarrinha, Lda. (Zarrinha), Sociedade Transformadora de Papéis Vouga, Lda. (Papéis Vouga) e GOPACA - Fábrica de Papel e Cartão, S.A (GOPACA) que pertence ao grupo DS Smith.

A cartolina é fornecida em bobine e o cartão canelado pode ser fornecido em placa cortada com a dimensão pretendida ou em bobine, neste caso o cartão é posteriormente cortado em placas na máquina de corte da fábrica.

➤ Impressão

As cartolinas previamente cortadas em placas, são sujeitas a um processo de impressão consoante o aspeto visual que o cliente pretende. Impressão é o processo de transferência de um conteúdo (letras, palavras, textos ou figuras) para um material de suporte, neste caso, para a cartolina, através de um equipamento adequado, para fins de comunicação. Existem vários tipos de impressão, tais como, tipografia, litografia *offset*, gravura, flexografia, serigrafia, digital e gravação em relevo [2].

A CARTIG possui no seu processo produtivo embalagens com impressão por flexografia e por litografia *offset*. A produção de embalagens com impressão por flexografia encontra-se inserida num único processo de produção, utiliza como matéria-prima base o cartão canelado e engloba a impressão, o corte, a remoção dos extras e o acabamento final (inclui dobragem e colagem final). As embalagens produzidas por impressão *offset*, utilizam como matéria-prima base cartolina e cartão canelado e são submetidas a vários processos distintos, como impressão por litografia *offset*, contracolagem, corte e vinco, remoção dos extras e acabamento final.

➤ Revestimento

As embalagens com impressão *offset* podem ter diferentes tipos de acabamento final, este consiste na aplicação de verniz de máquina ou plástico (processo de plasticização com filme térmico) na parte impressa da cartolina. O filme térmico é composto pelo material polimérico BOPP (Polipropileno biorientado), este pode ser com uma textura mate ou brilhante. O revestimento com filme térmico é colocado a uma temperatura elevada e permite aumentar a resistência da superfície da cartolina. Outra opção de revestimento, é o envernizamento da cartolina, pode-se utilizar um verniz sobre a cartolina que lhe dará um aspeto mate ou brilhante.

➤ Contracolagem

A gramagem da cartolina que geralmente se usa nas embalagens com impressão *offset*, pode não ser suficientemente resistente para dar forma à caixa. Assim, para aumentar a resistência da embalagem, as cartolinas com impressão e revestimento de verniz ou plástico, são coladas ao cartão canelado pelo processo que se designa por contracolagem.

A *TMB-E Semi-Automatic Flute Laminator* é a máquina de contracolagem utilizada na CARTIG. A cartolina é alimentada à máquina a através de um processo de sucção a vácuo numa zona

superior e o cartão canelado é alimentado à máquina manualmente em placas numa zona inferior. Ao ser colocado na máquina o cartão é impulsionado em direção ao rolo da cola, onde esta é aplicada apenas no topo do canelado. O cartão canelado é colocado na máquina de forma a que o sentido das fibras de cartolina fique orientado perpendicularmente ao sentido do canelado do cartão. Isto deve-se ao facto de as fibras da cartolina expandirem mais no sentido transversal do que no sentido do comprimento (direção máquina), ou seja, quando o cartão é colocado na máquina desta forma, os pontos de contacto das fibras com a humidade da cola são menores, logo absorvem menos humidade. Por conseguinte, as fibras dilatam menos, provocando menor aparência do canelado na superfície da cartolina. As cartolinas e o cartão canelado são contracolados através de uma cola fria resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, denominada por Euroflex 5119 [3]. A *TMB-E Semi-Automatic Flute Laminator* encontra-se representada na Figura 1.

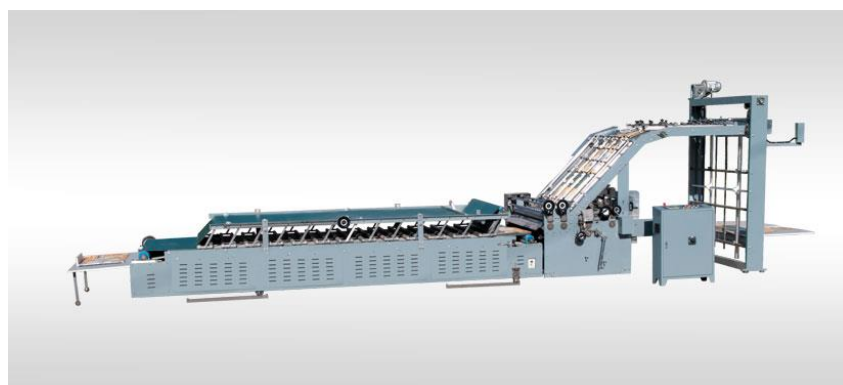


Figura 1 - *TMB-E Semi-Automatic Flute Laminator* [3].

➤ Corte e vinco

Posteriormente, as placas de cartão canelado e cartolina contracoladas seguem para a zona de corte e vinco. Este processo é realizado pela *BOBST flatbed die-cutter machine*, uma máquina de corte por matriz em leito plano [4]. Este processo encontra-se na Figura 2.

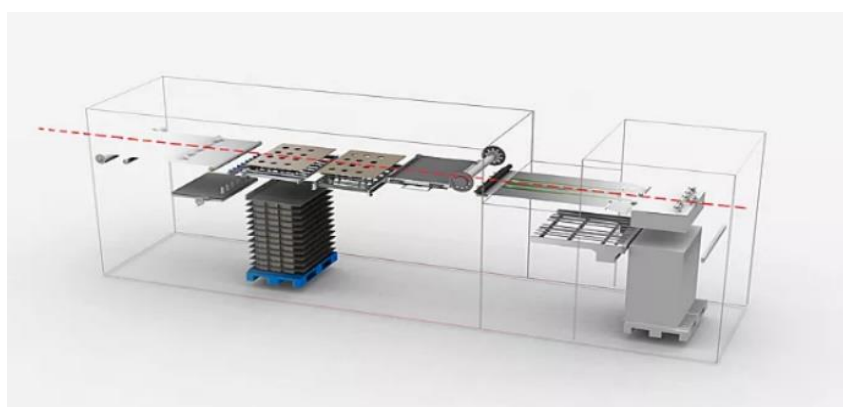


Figura 2 - Máquina do processo de corte por matriz em leito plano [5].

Na zona de prensagem da máquina de corte e vinco, a matriz de corte é colocada sob a placa de corte. Nesta zona pode-se colocar um composto na matriz de corte, denominado *chanel*, que irá colar-se na placa de corte através de uma pré-prensagem. Este composto evita o rasgamento das placas de cartão devido à pressão da mesa de prensa ao efetuar o corte do formato da embalagem [5,6].

➤ Acabamento final (dobragem e colagem)

Posteriormente, à máquina de corte e vinco e à remoção do excesso de cartão das embalagens, segue-se a zona de dobragem e colagem, correspondente à zona de acabamento final das embalagens de cartão. Neste processo, as embalagens são coladas através de uma cola fria resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, denominada por Aquence FB 7371 e de uma cola quente, *hot melt*, denominada por Technomelt Supra Ultra GA 3920. Este processo é o que permite a estruturação do formato final da embalagem. O esquema deste processo encontra-se representado pela Figura 3. Após o acabamento final, as embalagens passam por um processo de embalamento para serem posteriormente expedidas.



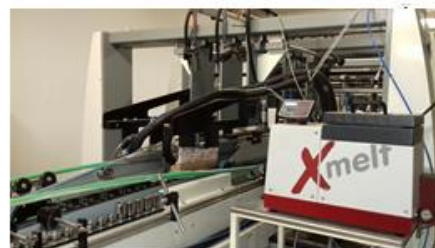
1 - Zona de alimentação.



2 - Passadeira de rolamentos.



3 - Colocação de cola fria.



4 - Colocação de cola quente.



5 - Dobragem e colagem.



6 - Prensagem final.

Figura 3 - Máquina de dobragem e colagem (acabamento final).

1.3) Importância das embalagens de cartolina na atualidade

Atualmente, a indústria de embalagens de cartolina tem um crescimento gradual e consistente. O crescimento desta indústria deve-se ao aumento da urbanização da população ao longo do tempo. Quanto maior é o índice de população urbanizada, maior é a procura por embalagens, e consequentemente, gera-se um maior desenvolvimento para este segmento [7,8].

As embalagens têm um papel importante como elemento de proteção e contenção de produtos, como também, promovem marcas e imagens de produtos, o que tem um grande poder na decisão do consumidor. O desenvolvimento deste mercado leva à produção de cartolinas leves e rígidas, assim como, cartolinas fortes e resistentes, para competir com as aplicações em embalagens com cartão canelado [7,8].

As aplicações destas embalagens são diversas e contêm consumos no mercado distintos: a indústria farmacêutica é a mais relevante com 10%, seguida pela indústria tabaqueira com 8%, e os produtos de limpeza doméstica encontram-se no mesmo patamar que os equipamentos eletrônicos com 7%. De seguida, encontram-se os alimentos secos e congelados com 6% cada e os lacticínios seguem-se com 5%. As bebidas, os produtos de cuidado pessoal e os doces detêm uma percentagem de 4% cada [7,8].

De acordo com a literatura, o consumo global de cartolinas ronda os 74 bilhões de euros em 2014. Por volta de 2020, prevê-se que esse volume deverá ultrapassar os 86 bilhões de euros e contará com um crescimento a um ritmo médio anual de 3,5% até 2020. Em 2015, o consumo era dominado pela Ásia com 52%, a Europa com 25% e, a América do Sul e Norte com 19%. O crescimento previsto até 2020 resultará de investimentos no setor de produção de embalagens com cartolina, principalmente, se for focado na inovação e na melhoria da aparência da embalagem, de forma a que as embalagens sejam mais competitivas e possam responder cada vez melhor às necessidades da sociedade [7,8].

2) Revisão Bibliográfica

2.1) Tipos e características de cartolina

Atualmente, existe uma grande variedade de cartolinas, devido ao tipo de fibra que as formam, o tratamento da pasta que as constitui e o número de camadas que as pode formar. A maioria das cartolinas são compostas por várias camadas de cartão que, por sua vez, podem ser constituídas por diversos tipos de pastas. A estrutura multicamada que este tipo de material pode assumir deve-se à necessidade de produzir uma cartolina económica, com melhores propriedades funcionais, estéticas e dobráveis.

Geralmente, as cartolinas são revestidas com argila ou outro pigmento mineral, num ou ambos os lados, para se adquirir uma superfície branca e brilhante. A espessura da cartolina pode variar entre 250 μm a 1020 μm (10 a 40 pontos), embora a espessura mais comum seja entre 360 μm e 710 μm (14 a 28 pontos) [9,10]. As características e as aplicações dos diferentes tipos de cartolina encontram-se na Tabela 1 e a Figura 4 demonstra os principais tipos de cartolinas utilizados na atualidade.

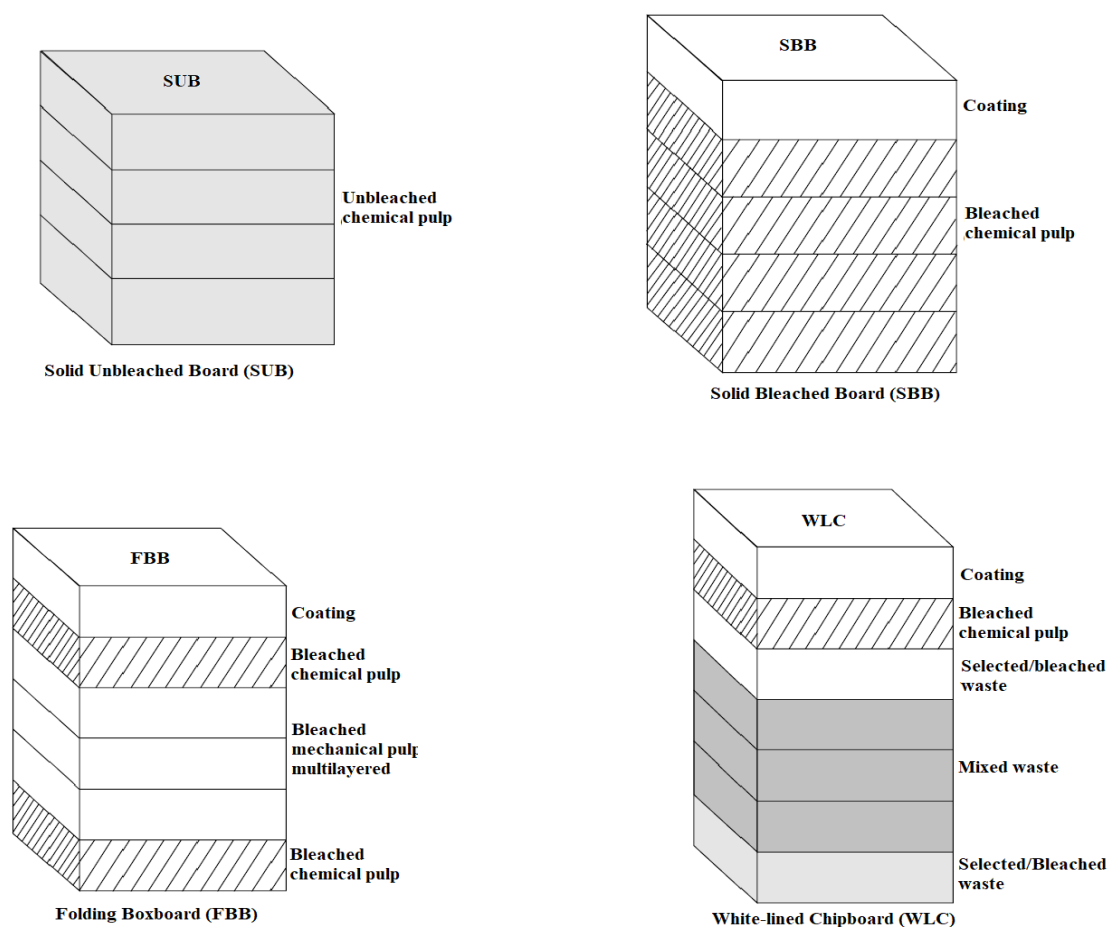


Figura 4 - Principais tipos de cartolina [9].

Tabela 1 - Características e aplicações dos diferentes tipos de cartolina [10].

Tipos de cartolina e seus acrónimos	Tipo de pasta	Características	Espessura e gramagem	Aplicações
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Uncoated Recycled Boxboard</i> (UCRB); - <i>Plain Chipboard</i>. 	100% fibras recicladas	<ul style="list-style-type: none"> - Fibras recicladas de baixa qualidade; - Pobre em impressão e dobragem; - Baixo custo; - Tonalidade cinza ou bronze. 		<ul style="list-style-type: none"> - Caixas com tampa de abertura; - Divisões de caixas.
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Clay-Coated Recycled Board</i> (CRB); - <i>Clay-coated News</i>; - <i>Bending Chip Board</i>; - <i>White-Lined Chipboard</i> (WLC) <i>duplex or triplex</i>; - <i>Carton board</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode conter pasta química branqueada; - 100% fibras recicladas; - Revestimento superior branco, devido à aplicação de argila ou pigmento branco. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fibras de baixa qualidade; - Boa qualidade de dobragem; - Personalizável; - Entre 5 a 9 camadas; - Baixo custo; - Tonalidade cinza ou bronze, com revestimento de argila/pigmento branco para uma superfície de impressão brilhante e lisa. 	<ul style="list-style-type: none"> - 14-40 pt; - 360-1020 μm; - 270-680 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. 	<ul style="list-style-type: none"> - Caixas dobráveis para cereais e bolachas; - Alimentos produzidos em seco; - Detergentes; - Caixas de sapatos.
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Solid Bleached Sulphate</i> (SBS); - <i>Solid Bleached Board</i> (SBB). 	<ul style="list-style-type: none"> - Pasta química branqueada, tal como, kraft (sulfato); - Contém pelo menos 80% de fibra virgem; - Geralmente revestida com argila. 	<ul style="list-style-type: none"> - Excelentes qualidades de dobragem; - Excelente superfície para impressão; - Brancura elevada; - Resistente à água/humidade; - Pode contactar com alimentos; - 1 a 4 camadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - 10-24 pt; - 250-610 μm; - 15-415 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagem <i>premium</i> de alta qualidade; - Alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos, cigarros, cosméticos, produtos de saúde e de beleza;
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Solid Unbleached Sulphate</i> (SUS); - <i>Coated Unbleached Kraft</i> (CUK); - <i>Coated Natural Kraft</i> (CNK); - <i>Solid Unbleached Board</i> (SUB); - <i>Clay Coated Paperboard</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Pasta química não branqueada, tal como, kraft (sulfato); - Contém pelo menos 80% de fibra virgem; - Geralmente revestida com argila. 	<ul style="list-style-type: none"> - Forte resistência ao rasgamento; - Resistente à água/humidade; - Excelente superfície de impressão; - 2 a 3 camadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - 14-28 pt; - 360-710 μm; - 200-450 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagem resistente; - Transporte de bebidas, sabonetes, detergentes, entre outros; - Revestimento de PE (polietileno) confere resistência à humidade.
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Folding Boxboard</i> (FBB); - <i>Clay-coated Paperboard</i>; - <i>Manila Board</i>; - <i>Bleached Manila Board</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> - Topo: pasta química branqueada; - Centro: pasta mecânica branqueada; - Base: pasta química branqueada ou semibranqueada. 	<ul style="list-style-type: none"> - Lisa para impressão; - Pode contactar com alimentos. 	<ul style="list-style-type: none"> - 14-28 pt; - 360-710 μm; - 245-390 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada qualidade em cartões para alimentos, cigarros, confeitaria, produtos cosméticos e de saúde. - Comum na Europa.

2.2) Tipos e características de cartão canelado

O cartão canelado é indiscutivelmente o material mais importante utilizado para a produção de embalagens nos dias de hoje. A estrutura do cartão canelado encontra-se na Figura 5. Este é constituído por duas faces (*linerboards*) e um centro ondulado (*medium*). A estrutura é uma adaptação do princípio de engenharia de dois painéis planos de carga separados por uma estrutura de suporte, neste caso um canelado rígido. Esta estrutura cria resistência à flexão e à pressão exercida de todas as direções no cartão canelado, mantendo as suas propriedades físicas de uma forma extremamente eficaz. O cartão canelado é geralmente feito a partir do processo de *Fourdrinier* e produzido a partir de pasta não branqueada virgem, processada em polipropilato semiquímico de sulfito neutro (NCSS) ou de cartão canelado reciclado (pasta reciclada) [11,12].

A face ou *linerboard* é o material de revestimento plano do cartão canelado, é maioritariamente constituído a partir de pasta *kraft* não branqueada devido à necessidade de resistência. O *linerboard* também pode ser produzido a partir de fibra reciclada e detém por norma uma percentagem elevada de fibra virgem, garantindo uma boa resistência à tração. Quando uma face branca é desejada devido à necessidade de impressão com elevada qualidade na embalagem, é usado pasta *kraft* branqueada ou uma superfície calandrada revestida de argila ou pigmento mineral branco [11,12].

O canelado ou *medium* que constitui o cartão canelado tem elevada resistência a cargas e esmagamentos planos e verticais, assim como boas propriedades de isolamento devido ao seu amortecimento e ao facto de o ar ficar preso entre o canelado [11,12].

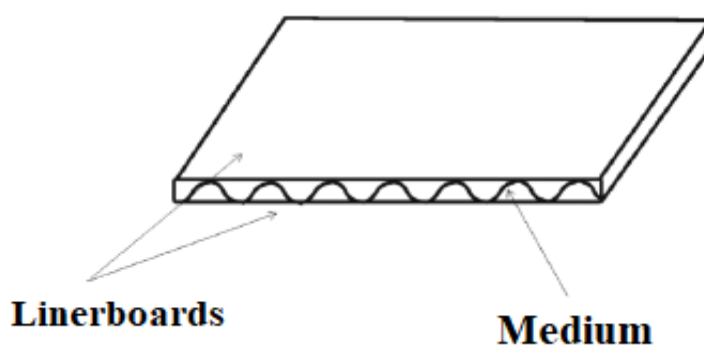


Figura 5 - Estrutura do cartão canelado adaptado de [11].

O cartão canelado pode ser composto por várias camadas, como se pode observar na Figura 6, de forma a aumentar a sua força e resistência. Na Figura 6, observa-se que a estrutura que utiliza unicamente uma face é denominada por face simples (Figura 6.a), se forem utilizadas 2 faces, denomina-se por cartão canelado simples (Figura 6.b). A combinação de 2 canelados com 3 faces é chamada de cartão canelado duplo (Figura 6.c), e a combinação de 3 canelados com 4 faces denomina-se por cartão canelado triplo (Figura 6.d) [11].

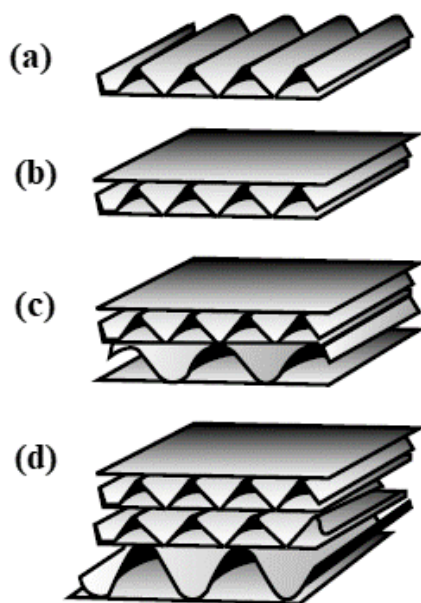


Figura 6 - Tipos de cartão canelado: (a) face simples, (b) cartão canelado simples, (c) cartão canelado duplo (d) cartão canelado triplo [11].

Os perfis de tamanho dos ondulados do canelado do cartão são indicados por uma única letra para definir a altura da onda (*flute pitch*), a sua espessura, o número de ondas por unidade de comprimento e o *take-up factor*, o comprimento de canelado médio necessário para produzir uma unidade de comprimento de cartão canelado [12]. Estes perfis encontram-se representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Perfis de tamanho das ondas do canelado do cartão. [11,12].

Tipo de flute	Flute Pitch (mm)	Take-up factor	Espessura do cartão (mm)
A	8,0-9,5	1,50-1,54	5,0
B	5,5-6,5	1,33-1,35	4,2
C	6,8-8,0	1,43-1,45	3,0
E	3,0-3,5	1,20-1,25	1,7
F	2,4	1,25	1,2
K	12	1,60	6,5
G	1,8	1,25	1,0
O	1,3	1,15	0,7

2.3) Tipos e propriedades de colas

Nos processos de contracolagem e colagem de embalagens de cartão são utilizados diferentes tipos de cola, de forma a se obter o formato da embalagem final pretendido. A interação entre a cola e a cartolina depende da composição de ambas e das condições do meio envolvente, nomeadamente, humidade e temperatura. Assim, destaca-se a importância da seleção das cartolinas utilizadas no processo de produção de embalagens, bem como das colas utilizadas nos processos de contracolagem e colagem final das embalagens [13]. As propriedades mais importantes na aplicação de uma cola são as seguintes:

- Forças mecânicas;
- Ligação química;
- Teor de sólidos;
- Força de coesão;
- Força de adesão;
- Tempo de fixação;
- Tempo de abertura;
- Tempo de secagem;
- Humidade;
- Densidade da cola;
- Viscosidade;
- Resistência a temperatura;
- Temperatura de utilização;
- Ponto de amolecimento;
- Velocidade de cristalização;
- Índice de acidez;
- Elasticidade;
- pH;

As colas podem ser divididas em dois tipos, colas de origem natural e colas sintéticas. O conjunto de colas pertencente a cada uma destas categorias encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de colas, colas naturais e colas sintéticas [13, 14].

Colas naturais	Colas sintéticas
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Amido; ➤ Colas de amido à base de água; ➤ Colas de dextrinas à base de água; ➤ Colas de caseína à base de água; ➤ Dextrinas misturadas com bórax; ➤ Goma de gelatina; ➤ Cola de gelatina (também conhecida como cola de proteínas ou cola de animal); ➤ Colas de látex. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água; ➤ Colas acrílicas à base de água; ➤ Cola de policloropreno (neopreno) à base de água; ➤ Cola resultante de dispersões de poliuretano à base de água. ➤ Colas quentes; ➤ Colas à base de solventes; ➤ Colas sem solventes; ➤ Colas sensíveis à pressão (PSA).

A CARTIG utiliza colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água no processo de contracolagem das embalagens de cartão. No processo de colagem final das embalagens utiliza simultaneamente colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água e cola quente (*hot melt*). Assim, ao longo desta dissertação, destacar-se-ão os dois tipos de colas sintéticas utilizadas pela empresa.

2.3.1) Colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água

As colas de emulsões de resinas sintéticas à base de água conhecidas por colas brancas, são compostas por copolímeros de PVA (poliacetato de vinilo), policloropreno, entre outros. As partículas finas de polímero são rodeadas por um coloide protetor (surfactante) e suspensas como uma emulsão em água. Estas emulsões têm um teor de sólidos entre 50% e 80%, proporcionando uma secagem rápida. À medida que ocorre a secagem e a água evapora, a suspensão rompe e as unidades poliméricas combinam-se, formando uma película adesiva. É de destacar que esta força de adesividade aumenta à medida que a água evapora. Estes tipos de colas são económicas e são utilizadas em todas as formas de embalagem de papel e cartão, podendo ser produzidas de forma a serem resistentes à água ou removíveis pela mesma. Têm como vantagens, não apresentarem propriedades de enrolamento e enrugamento, e a facilidade de limpeza e uso [13].

2.3.1.1) Cola fria utilizada no processo de contracolagem da CARTIG

A cola utilizada no processo de contracolagem da CARTIG é uma cola resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, designada por Euroflex 5119. Esta é comprada à empresa multinacional EOC Group. Esta cola contém um teor de sólidos entre 31% e 41%, uma viscosidade dinâmica a $23\pm1^{\circ}\text{C}$ de $2500\pm100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ e um pH entre 4 e 5.

2.3.1.2) Cola fria proposta para o estudo do processo de contracolagem

A cola estudada e com aplicação no processo de contracolagem da CARTIG é uma cola resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, designada por INDU C 2065. Esta provém da empresa Indulatex Chemicals, S.A. A INDU C 2065 contém um teor de sólidos de $35,5\pm2,5\%$, uma viscosidade dinâmica a $23\pm2^{\circ}\text{C}$ de $3250\pm250\text{ mPa}\cdot\text{s}$, um pH de $4,5\pm0,5$ e uma massa volúmica de $1,10\pm0,05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.3.1.3) Cola fria utilizada no processo de colagem da CARTIG

A cola utilizada no processo de colagem das embalagens da CARTIG é uma cola resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, designada por Aquence FB 7371, proveniente da empresa Barbocol. Esta é uma cola de dispersão que contém plastificantes e uma tonalidade amarela clara.

A cola Aquence FB 7371 contém uma viscosidade aproximadamente de 7000 ± 1500 mPa·s e um pH de cerca de $8,5 \pm 1,5$. A temperatura adequada para a aplicação desta cola situa-se entre 18°C e 25°C.

2.3.1.4) Cola fria proposta para o estudo do processo de colagem

A cola estudada e com aplicação no processo de colagem da CARTIG é uma cola resultante de emulsões de resinas sintéticas à base de água, designada por Aquence FB 7362, proveniente da empresa Barbocol. Esta é uma cola de dispersão que contém plastificantes e uma tonalidade amarela clara. A cola Aquence FB 7362 contém uma viscosidade aproximadamente de 900 ± 150 mPa·s e um pH de cerca de $8,5 \pm 1,5$. A temperatura de aplicação desta cola situa-se entre 18°C e 25°C.

2.3.2) Cola quente ou *hot melt*

As colas *hot melt* encontram-se no estado sólido à temperatura ambiente, aquando a sua aplicação são aquecidas, passando totalmente ao estado líquido. Quando se encontram neste estado, as colas *hot melt* são aplicadas no substrato, podendo ser reajustadas por arrefecimento e solidificadas novamente. O calor ou a energia adequada (temperatura de utilização) é necessária para ter uma boa ligação e adesão da cola ao substrato, sendo que o arrefecimento da cola estabelece uma rápida ligação, uma vez que a cola não contém água ou solvente que precise de ser removido [13,14].

As colas *hot melt* são adesivos termoplásticos com uma estrutura polimérica. O polímero é diluído juntamente com um material como a cera, para melhorar a facilidade de fusão da cola, reduzindo custos. Resinas modificadas são adicionadas a estas colas como agentes de adesão [13,14].

A excelente propriedade da cola *hot melt* é a sua capacidade de se ligar rapidamente a qualquer substrato. Esta cola é resistente à água, mas não têm resistência a óleo, sendo que este último pode dissolver a ligação entre a cola e o substrato. É de destacar que, este tipo de cola tem um custo elevado e o equipamento para aplicá-las exige uma manutenção elevada. Estas colas também podem causar problemas para a reciclagem de papel e cartão, uma vez que não são facilmente removidas aquando a formação de uma nova pasta ou na produção de cartolina ou cartão reciclado. Uma cola *hot melt* é composta por borracha, resina, cera e antioxidante, tal como se pode observar pela Figura 7 [15].

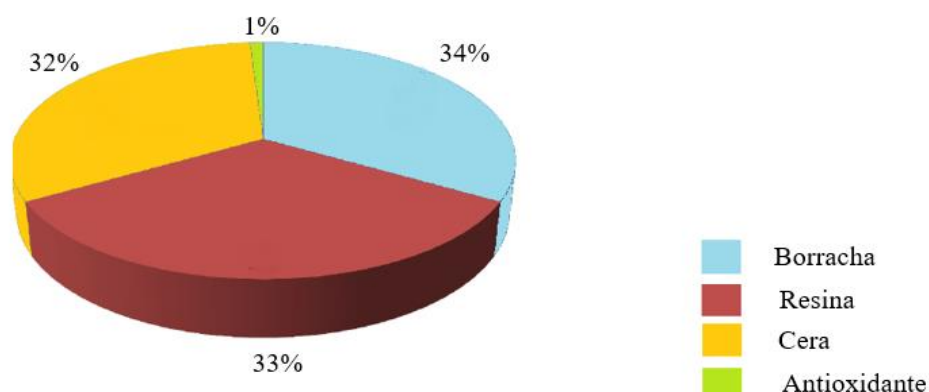


Figura 7 - Composição típica de uma cola *hot melt* [15].

2.3.2.1) Cola *hot melt* utilizada no processo de colagem da CARTIG

A cola quente utilizada na colagem das embalagens de cartão na CARTIG denomina-se por Technomelt Supra Ultra GA 3920, proveniente da empresa Barbocol. Esta é um tipo de cola sintética *hot melt* de alta performance para colagem de embalagens de cartão, muito versátil para confecção de caixas de cartão em sistema *wrap-around*, estojos, tabuleiros, sacos e embalagens em geral. Foi especificamente desenvolvida para trabalhar com materiais de difícil adesão, revestidos com vernizes, plásticos ou ceras. Esta cola apresenta diferentes características, nomeadamente, elevado rendimento em máquina, tempo de abertura longo, excelente adesividade em materiais difíceis (pendente o revestimento) e rápida solidificação. As propriedades físicas da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas da cola sintética *hot melt* Technomelt Supra Ultra GA 3920.

Viscosidade a 160°C (mPa·s)	2600 - 2800
Ponto de amolecimento (°C)	83 - 93
Teor de sólidos (%)	100
Tempo aberto	Longo
Tempo de solidificação	Curto
Aspeto	Granulado branco
Temperatura de aplicação (°C)	160 - 190

2.4) Testes físico-mecânicos

As propriedades físico-mecânicas do papel ou cartão estão associadas a fenômenos de natureza física e são fundamentais para a caracterização da resistência e qualidade do material. Estas são extrema importância quando o material é submetido a tensões consideráveis durante a sua transformação e utilização. As propriedades físico-mecânicas dependem do tipo/natureza das fibras, processo de obtenção de pasta (químico, mecânico, termomecânico, entre outros), sequência de branqueamento, grau de refinação e do processo de obtenção do material. Deste modo, aplicaram-se os seguintes testes físico-mecânicos às cartolinas selecionadas para estudo nesta dissertação:

- Gramagem: quociente entre a massa e a área de uma amostra e tem como unidades $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Esta determina-se através da medição da largura e comprimento e pesagem da amostra [16].
- Massa volúmica: é a massa por unidade de volume de amostra, expressa em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Resulta do quociente entre a espessura média determinada pelo equipamento representado na Figura 8 e a gramagem determinada pelo método descrito anteriormente [16].



Figura 8 - Equipamento de medição de espessura de uma amostra de papel ou cartão.

- Resistência à tração: força requerida para a rutura de uma folha de cartolina de 15 mm de largura, quando submetida a uma tração exercida nas suas extremidades nas condições indicadas pelo ensaio. Este teste é efetuado à cartolina tanto na direção máquina (DM) como na direção transversal (DT) e é expressa nas unidades $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ [16]. O equipamento no qual se efetua este teste encontra-se representado pela Figura 9.
- Resistência à rutura: comprimento a partir do qual uma folha de papel ou cartolina de largura uniforme e presa em cada uma das extremidades se romperia pelo seu próprio peso. Este teste é expresso em $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ e realiza-se no equipamento representado na Figura 9 [16].



Figura 9 - Equipamento utilizado nos testes de resistência à tração e rutura.

- Resistência ao rasgamento: força média necessária para rasgar uma folha de papel ou cartolina [16]. Esta é expressa em mN e realiza-se nas direções DM e DT no equipamento representado pela Figura 10.

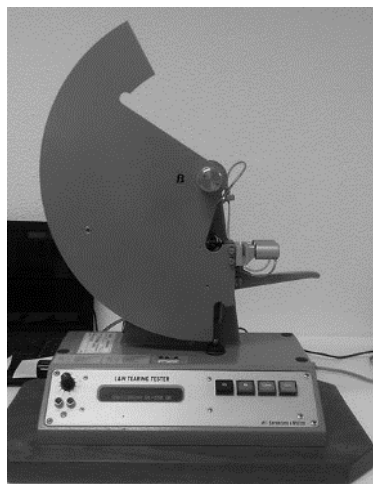


Figura 10 - Equipamento usado no teste de resistência ao rasgamento.

- Resistência de rebentamento: pressão máxima uniforme suportada por uma amostra de papel ou cartão numa área de 30,5 mm de diâmetro. Este teste é independente da orientação das fibras, é expressa em kPa e realiza-se no equipamento observado pela Figura 11 [16].



Figura 11 - Equipamento utilizado no teste de resistência de rebentamento.

- Teste de adesividade (PAT, *pin adhesion tester*): permite quantificar a rigidez e a força do potencial de uma placa combinada (cartolina e cartão canelado colados), expressa em $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. O teste de adesão mede a força de ligação da cola entre as superfícies de contacto, permitindo tirar conclusões não só da qualidade da cola como das cartolinas em estudo. O teste aplica uma força de tração perpendicular à placa combinada para separar as duas superfícies (cartolina e o cartão canelado). Neste teste, dois conjuntos de pinos são inseridos no ondulado do canelado em direções opostas [17]. O equipamento e os pinos pertencentes ao mesmo encontram-se representados na Figura 12.

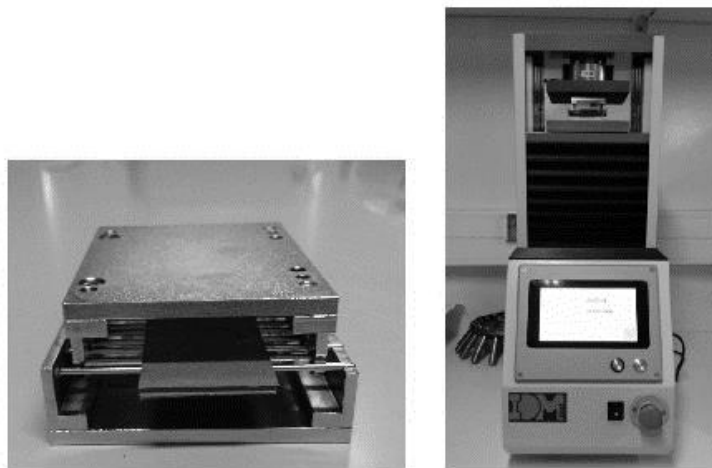


Figura 12 - Pinos colocados no canelado (à esquerda) e equipamento do teste de adesividade PAT (à direita).

- Análise de Penetração Dinâmica (PDA): utiliza um instrumento baseado em ultrassons para medir a penetração dinâmica de líquidos, neste caso da água na cartolina. Com este equipamento obtém-se uma curva de molhabilidade dinâmica da amostra, adquirindo-se informação das características da superfície, molhabilidade e absorção. Este equipamento encontra-se na Figura 13.



Figura 13 - Equipamento PDA.

2.5) Avaliação da energia de superfície através dos ângulos de contacto

Na Figura 14 observa-se uma gota de líquido em repouso numa superfície sólida plana. Define-se o ângulo de contacto como sendo o ângulo formado pela intersecção da interface líquido-sólido e a interface líquido-vapor entre a gota e a superfície. O ângulo de contacto é adquirido geometricamente aplicando uma linha tangente (linha de base) do ponto de contacto ao longo da intersecção no perfil da gota. A molhabilidade envolve geralmente a medição de ângulos de contacto como dados primários, indicando o grau de molhabilidade quando ocorre a interação referida anteriormente [18].

A Figura 14 mostra que um ângulo de contacto menor que 90° é observado quando o líquido se espalha na superfície, correspondendo a uma elevada molhabilidade, enquanto que um ângulo de contacto maior que 90° , ocorre quando a gota de líquido não se espalha e consegue manter a sua conformação redonda na superfície, formando uma gota de líquido compacta, sendo que este líquido minimiza o seu contacto com a superfície, apresentando uma baixa molhabilidade [18].

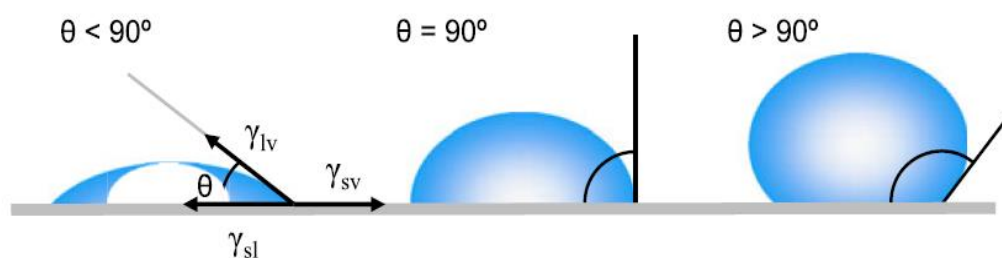


Figura 14 - Ilustrações de ângulos de contacto de gotas de líquido numa superfície sólida e homogênea [18].

Os cálculos baseados nas medições de ângulos de contacto feitas a partir do método ótico direto, podem determinar parâmetros importantes da superfície, tais como, a sua tensão superficial, que quantifica características de molhabilidade do material, a energia de superfície e o carácter polar e dispersivo da mesma [18].

2.6) Análise Química

As árvores com relevância industrial na área de pastas celulósicas pertencem aos grupos das gimnospermas e angiospermas dicotiledóneas. Entre as árvores gimnospermas (conhecidas comercialmente como fibra resinosa ou fibra longa ou *softwoods*), o pinheiro e o abeto constituem as principais fontes de matéria-prima para a indústria de pasta e papel. No caso das angiospermas dicotiledóneas (normalmente conhecidas como fibra folhosa ou fibra curta ou *hardwoods*), a faia, o eucalipto, a bétula e a acácia são as de maior importância neste setor industrial [19].

O *Eucalyptus globulus* apresenta vantagens tanto do ponto de vista florestal como tecnológico, que favorecem a sua utilização como matéria-prima para a indústria papelreira. Destaca-se que esta espécie de árvores atinge a taxa máxima de crescimento antes dos 15 anos, característica que é favorável a plantações de curta duração, a sua madeira contém uma densidade e um teor de celulose elevado e baixo teor de lenhina, características favoráveis ao processamento que fazem com que se obtenha rendimentos elevados na produção de pasta e se consuma menos reagentes nesta [19]. A Figura 15 apresenta a composição química da madeira.

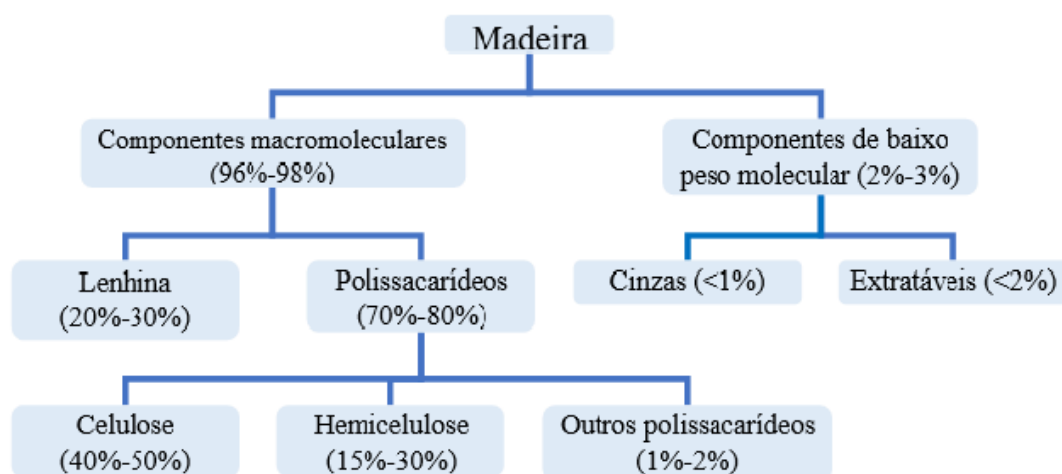


Figura 15 - Composição química da madeira [19].

Os principais componentes da madeira são os polímeros que compõem as paredes celulares dos seus materiais vegetais, nomeadamente, celulose, hemicelulose e lenhina, tal como se pode observar pela Figura 15. Os compostos orgânicos de baixo peso molecular são menos abundantes e de natureza variada (compostos alifáticos, terpenos, esteróis, compostos fenólicos, entre outros), sendo corretamente designados como extratáveis pela relativa facilidade com que são extraídos da madeira com solventes orgânicos ou soluções aquosas. A composição química da madeira de uma mesma espécie pode sofrer variações dependentes da localização geográfica da árvore [19]. As composições químicas de algumas madeiras *hardwoods* e *softwoods* encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química de espécies de árvores de madeira *hardwood* e *softwood* [20,21].

Espécie	Extratáveis (%)	Lenhina (%)	Celulose (%)	Man (%)	Xyl (%)	Gal (%)	Ara (%)	Outros pol. (%)	Cinzas (%)
<i>Softwoods</i>									
<i>Pinus radiata</i>	1,8	27	37	20	8,5	-	-	4,3	0,4
<i>Pinus sylvestris</i>	3,5	28	40	12	7,6	1,9	1,5	5,1	0,3
<i>Picea Abies</i>	1,7	27	42	14	5,6	2,8	1,2	5,1	0,9
<i>Picea glauca</i>	2,1	28	40	12	7,0	1,9	1,1	8,6	0,3
<i>Hardwoods</i>									
<i>Acer rubrum</i>	3,2	25	42	3,3	18	1,0	1,0	5,5	0,5
<i>Acer saccharum</i>	2,5	25	41	3,7	24	-	-	3,5	0,8
<i>Fagus sylvatica</i>	1,2	25	39	0,9	19	1,4	0,7	11	1,3
<i>Betula verrucosa</i>	3,2	22	41	3,2	25	0,7	0,4	3,2	1,4
<i>Betula papyrifera</i>	2,6	21	39	2,0	24	1,3	0,5	6,8	2,1
<i>Eucalyptus globulus</i>	1,3	22	51	1,4	20	-	-	3,9	0,3

3) Materiais e métodos

Inicialmente, determinou-se a composição química e morfológica de três cartolinas distintas pré-selecionadas com gramagens diferentes, nomeadamente Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻², através da análise dos açúcares, teor de lenhina, teor de extratáveis e teor de cinzas, na Universidade de Aveiro. Esta análise foi feita de forma a determinar o tipo de fibra que compõe as cartolinas, sendo que esta é uma das variáveis do processo de produção de pasta de maior importância na qualidade do produto final, pelo que da madeira de resinosas e madeira de folhosas se obtém pasta de papel com diferentes propriedades devido às suas variadas características.

3.1) Análise Química

3.1.1) Preparação e determinação do teor de humidade das pastas das cartolinas

Inicialmente, determinou-se o teor de humidade das pastas obtidas das cartolinas em estudo, para que este não influencie a determinação das percentagens de extratáveis, lenhina Klason, açúcares e cinzas [22]. Os procedimentos laboratoriais utilizados encontram-se no Anexo A.

3.1.2) Determinação do teor de extratáveis

Os extratáveis podem ser definidos como compostos não estruturais da madeira, constituídos maioritariamente por compostos extracelulares e de baixo peso molecular. O procedimento utilizado na determinação da percentagem dos compostos extratáveis com solventes orgânicos, foi adaptado da Norma T204 om-02 e encontra-se no Anexo A. O método experimental utilizado consiste numa extração com *Soxhlet* com uma duração de aproximadamente 4 h, correspondente a 24±2 ciclos, usando como solvente a acetona [23].

3.1.3) Determinação do teor de lenhina Klason

A lenhina é um componente macromolecular da madeira que constitui entre 20% a 30% da mesma. Esta determinação permite quantificar o teor de lenhina que cada cartolina tem, como também, identificar o tipo de tratamento da pasta na sua produção (química, mecânica, termomecânica, entre outros) [22]. O procedimento laboratorial utilizado para esta determinação encontra-se no Anexo A.

3.1.4) Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas das cartolinas pode consistir em matérias metálicas provenientes de tubagens e máquinas, resíduos inorgânicos de pasta e produtos químicos utilizados na produção da pasta de cartão, enchimentos, revestimentos, pigmentos e outros materiais adicionados. O procedimento é adaptado da Norma T211 om-12 e encontra-se detalhado no Anexo A. Este consistiu na calcinação das pastas das cartolinas em estudo numa mufla a $525\pm 1^\circ\text{C}$ durante 3 a 4 horas [24].

3.1.5) Determinação da percentagem de açúcares neutros

O procedimento laboratorial que permite a determinação da percentagem de açúcares está dividido em 4 passos, nomeadamente, hidrólise de açúcares, redução de açúcares, acetilação e análise por cromatografia gasosa [22]. A descrição detalhada deste método encontra-se no Anexo A.

3.2) Determinação da energia de superfície através dos ângulos de contacto

3.2.1) Equipamento OCA DataPhysics

A energia de superfície foi determinada através dos ângulos de contacto para as cartolinas Barcelona $250\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil $250\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil $225\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, nas condições de humidade de 40% e 80%, à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$) e a 35°C . O equipamento OCA DataPhysics que se encontra na Figura 16, permitiu estudar a absorção de água e das colas Euroflex 5119, INDU C 2065, Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362, no verso e revestimento das cartolinas, de forma a avaliar o seu desempenho no processo de contracolagem e colagem das embalagens. O procedimento laboratorial detalhado encontra-se no Anexo B. É de salientar que este foi elaborado na Universidade de Aveiro.

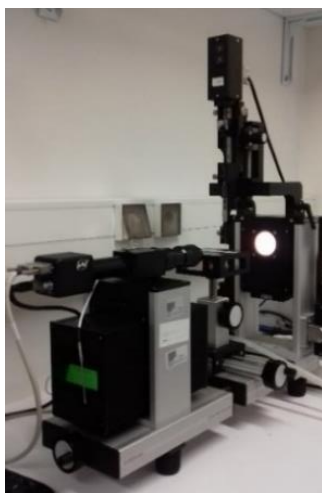


Figura 16 - Equipamento OCA DataPhysics.

3.2.2) Equação de Laplace-Young

A equação de Laplace-Young foi recomendada para a determinação dos ângulos de contacto. Esta está representada pela Equação (1), onde γ_{SG} é a tensão superficial da interface sólido/gás (meio ambiente), γ_{LG} a tensão superficial da interface líquido/gás, γ_{SL} é a tensão superficial da interface sólido/líquido da gota e θ corresponde ao ângulo de contacto. A determinação do ângulo de contacto através da Equação de Laplace-Young tem em consideração as propriedades físicas das gotas, a escala da imagem, a aceleração da gravidade local, as densidades dos líquidos utilizados e do meio ambiente. A partir do modelo de Laplace-Young, obtém-se um ângulo de contato comum para a interseção esquerda e direita da gota com a linha base. O modelo pressupõe que a gota tem um formato simétrico, após a sua queda numa superfície sólida, como se pode verificar na Figura 17 [25].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad \text{Equação 1}$$

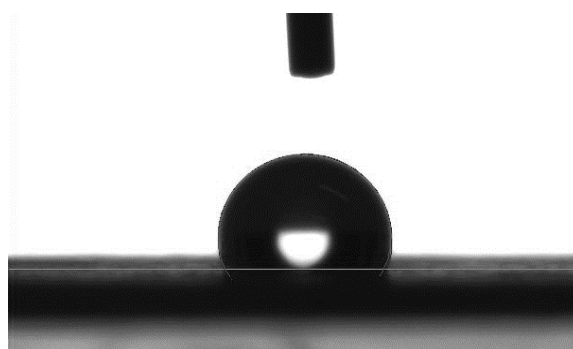


Figura 17 - Medição do ângulo de contacto utilizando o modelo de Laplace-Young.

3.2.3) Determinação da energia de superfície

O método utilizado para determinar a energia de superfície das cartolinas denomina-se por *sessile drop*. Neste método utilizaram-se como líquidos-padrão, a água, o diiodometano e a formamida, a tensão superficial total e as componentes polares e dispersivas correspondentes a cada líquido encontram-se presentes na Tabela 6.

Tabela 6 – Tensão superficial total e componentes polares e dispersivas da água, formamida e diiodometano.

Líquido	Tensão superficial total (γ_l) (mJ·m ⁻²)	Componente polar (γ_l^p) (mJ·m ⁻²)	Componente dispersiva (γ_l^d) (mJ·m ⁻²)
Água	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,0	20,4	37,6
Diiodometano	50,8	2,30	48,5

As energias de superfície das cartolinas (γ_s) e das componentes polares (γ_s^p) e dispersivas (γ_s^d) correspondentes foram determinadas usando os líquidos-padrão descritos na Tabela 6, segundo o modelo Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK), demonstrado pela Equação (2):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \Leftrightarrow \frac{1+\cos\theta}{2} \times \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Equação 2}$$

Onde θ representa o ângulo de contacto determinado pela Equação de Laplace-Young, e γ_l , γ_l^p e γ_l^d representa a tensão superficial total e componentes polares e dispersivas dos líquidos-padrão, respetivamente. A partir da representação gráfica de $\frac{1+\cos\theta}{2}$ em função de $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ consegue-se determinar γ_s^p e γ_s^d , a partir das quais se obtém a energia de superfície da cartolina γ_s [26].

3.3) Análise das colas

3.3.1) Teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado para as colas Aquence FB 7371, Aquence FB 7362, Euroflex 5119 e INDU C 2065, na Universidade de Aveiro. Neste procedimento, primeiramente, coloca-se uma pequena quantidade de cola numa lamela de vidro previamente pesada. Posteriormente, pesa-se a lamela de vidro com a cola e coloca-se a lamela numa estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$. De 5 em 5 dias, pesa-se a lamela de vidro com a cola, até se verificar que a massa pesada é constante. Isto significa que os compostos voláteis e evaporáveis, como a água, já não estão presentes na cola existente na lamela de vidro, apenas se encontram os componentes sólidos da cola.

3.3.2) Viscosimetria

A viscosidade das colas Aquence FB 7371, Aquence FB 7362, Euroflex 5119 e INDU C 2065 foi determinada com recurso do viscosímetro Visco STAR – R (Fungilab S.A.), à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, com os pêndulos R9, R10 e R11, a uma velocidade de 20 rpm e de 60 rpm, na Universidade de Aveiro. A Figura 18 demonstra o viscosímetro usado na experiência. A determinação da viscosidade das colas permite comparar as colas quanto ao seu espalhamento na superfície do revestimento ou verso das cartolinas, sendo que esta descreve a resistência de um fluido ao escoamento.



Figura 18 - Viscosímetro Visco STAR - R (Fungilab S.A.).

3.3.3) Espectroscopia de Infravermelho Transformada de *Fourier* (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho Transformada de *Fourier* (FTIR) é uma técnica analítica de caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos. O espectro infravermelho (IV) e a absorção da radiação estão relacionados com os movimentos vibracionais dos átomos das moléculas presentes na amostra. O FTIR-ATR ou Espectroscopia de Infravermelho Transformada *Fourier*, utilizando o acessório de Reflexão Total Atenuada, descreve as mudanças que ocorrem num feixe IV que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. Esta técnica foi aplicada às colas frias Aquence FB 7371, Aquence FB 7362, Euroflex 5119, INDU C 2065 e Technomelt Supra Ultra GA 3920, a uma temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $35 \pm 2\%$, no espectrofotómetro Spectrum BX (Perkin Elmer), no equipamento da Figura 19 que se encontra na Universidade de Aveiro. Os espectros das amostras obtiveram-se no modo de transmitância de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , tendo sido realizados 128 varrimentos para cada amostra [27].



Figura 19 - Espectrofotômetro Spectrum BX (Perkin Elmer).

3.3.4) Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica utiliza calor para conduzir reações e alterações físicas nos materiais. Esta providencia uma medida quantitativa de qualquer alteração de massa num polímero ou material associado com uma degradação térmica ou de transição. As mudanças de massa resultam da rutura e/ou formação de várias ligações físicas e químicas a elevada temperatura. Esta análise foi realizada às colas frias Aquence FB 7371, Euroflex 5119 e Technomelt Supra Ultra GA 3920. A TGA foi realizada com uma corrente de azoto com um fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com um aumento de temperatura a uma velocidade de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, a 800°C , em células de platina [28]. O equipamento no qual foi realizada a TGA pertence à Universidade de Aveiro e encontra-se representado na Figura 20.



Figura 20 - Equipamento TGA.

3.3.5) Calorimetria diferencial de varrimento (DCS)

As curvas de DCS refletem mudanças físicas ou químicas na amostra com a temperatura ao longo do tempo. Nestas podem ser medidas várias mudanças físicas importantes num polímero, tais como, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de degradação ou decomposição (T_d). Além disso as mudanças químicas devido a reações de polimerização e reações de degradação também podem ser determinadas. Esta técnica foi aplicada à cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920, com uma corrente de azoto com um fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com um aumento de temperatura a uma velocidade de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, a 200°C , em células de alumínio [29]. Esta técnica realizou-se na Universidade de Aveiro com o equipamento da Figura 21.



Figura 21 - Equipamento DCS.

3.4) Ensaios no processo de colagem de embalagens realizados na empresa

Os ensaios realizados na empresa no processo de colagem de embalagens, tiveram como objetivo a determinação do tempo ótimo de secagem da cola fria Aquence FB 7371 e da cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 nas cartolinas China $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ e Avelino Bastos $225 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. O esquema da máquina da colagem, na qual foram efetuados os ensaios encontra-se na Figura 22.

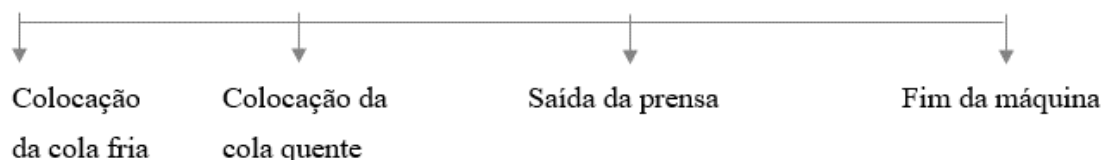


Figura 22 - Esquema da máquina de colagem existente na empresa.

O procedimento experimental efetuado na empresa divide-se nos seguintes passos:

1º Inicialmente, coloca-se uma placa de cartolina com cartão canelado contracolado marcada com fita-cola, na pilha de placas que alimenta a máquina de colagem automática;

2º Acompanha-se o percurso da placa ao longo da máquina;

3º Inicia-se a cronometragem do ensaio a partir do momento que ocorre a injeção da cola fria. De seguida, regista-se o tempo quando ocorre a injeção da cola quente na placa, acompanhando o percurso da placa de cartão ao longo da máquina. É de destacar que nem sempre se utiliza cola quente no acabamento das caixas de cartão;

4º Posteriormente, regista-se o tempo em que a placa sai da prensa e o tempo de ensaio após esta. De forma a determinar o tempo de secagem ótimo das colas, os testes após a caixa sair da prensa da máquina são de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 minutos;

5º Após a saída da embalagem da máquina e o tempo de secagem de cada ensaio, rasga-se a embalagem pela zona de colagem e mede-se o teor de humidade com o higrómetro, tanto da zona do verso da cartolina como da zona do revestimento em que foram colocadas as colas em estudo.

3.5) Testes físico-mecânicos

Os testes físico-mecânicos realizados às cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻² elaboraram-se no RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, segundo as normas apresentadas na Tabela 7. As amostras foram condicionadas a uma temperatura de 22±1°C e humidade relativa de 50±2%.

Tabela 7 - Testes físico-mecânicos realizados às cartolinas e respetivas normas.

Testes físico-mecânicos	Normas
Gramagem (g·m ⁻²)	ISO 536:2012
Massa volúmica (g·cm ⁻³)	ISO 534:2011
Índice de Rebentamento (kPa·m ² ·g ⁻¹)	ISO 2758:2001
Índice de Tração DM (kN·m·kg ⁻¹)	ISO 1924-2:2008
Índice de Tração DT (kN·m·kg ⁻¹)	ISO 1924-2:2008
Índice de rutura DM (%)	ISO 1924-2:2008
Índice de rutura DT (%)	ISO 1924-2:2008
Índice de Rasgamento DM (mN·m ² ·g ⁻¹)	ISO 1974:2012
Índice de Rasgamento DT (mN·m ² ·g ⁻¹)	ISO 1974:2012
Análise de Penetração Dinâmica, PDA	Método interno RAIZ
Teste de Adesividade (PAT, <i>Pin Adhesion Test</i>) (N·m ⁻¹)	TAPPI – 821 – PAT B

4) Análise e discussão dos resultados

4.1) Análise Química

Nesta dissertação, inicialmente analisou-se a influência dos tipos de fibras que compõem as cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻² e o tipo de tratamento da pasta usada na sua produção, de forma a avaliar o desempenho que estes fatores têm na aparência das embalagens. O tipo de fibra é uma das variáveis do processo de produção de pasta com maior importância na qualidade do produto final sendo que, de madeira resinosa e madeira folhosa, obtém-se pasta de cartão/cartolina com diferentes propriedades. Os resultados obtidos da análise química efetuada, encontram-se nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Teor de extratáveis, lenhinas Klason e cinzas das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻².

Teor (%) Cartolina	Extratáveis (%)	Lenhina Klason (%)	Cinzas (%)
Barcelona 250 g·m ⁻²	2,48	13,7	25,7
Brasil 250 g·m ⁻²	2,04	18,5	6,74
Brasil 225 g·m ⁻²	1,05	18,2	7,81

Tabela 9 - Análise de açúcares das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻².

Açúcar Cartolina	Rha (%)	Fuc (%)	Rib (%)	Ara (%)	Xyl (%)	Man (%)	Gal (%)	Glc (%)	Total (%)
Barcelona 250 g·m ⁻²	0,55	0,19	0,05	1,84	14,1	9,53	1,62	72,1	100
Brasil 250 g·m ⁻²	0,37	0,05	0,05	0,60	15,1	2,14	0,56	81,1	100
Brasil 225 g·m ⁻²	0,40	0,12	0,05	0,53	15,5	1,91	0,64	80,9	100

Da análise da Tabela 8, verifica-se que a cartolina Barcelona 250 g·m⁻² é essencialmente produzida a partir de pastas recicladas pois o seu teor de cinzas é elevado comparativamente ao das cartolinas Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻². Através do teor de lenhina constata-se que, a cartolina Barcelona 250 g·m⁻² é essencialmente produzida a partir de pastas químicas, químico-termomecânicas ou mistura dos dois. As pastas químicas têm rendimentos baixos comparativamente às pastas mecânicas e por norma sofrem um tratamento químico ou químico-termomecânico, ácido ou alcalino, dissolvendo e perdendo grande parte da lenhina, libertando as fibras, em vez de as dissolver mecanicamente. É de destacar que a força que este tipo de pastas por norma constitui deve-se ao uso de tipo de fibra longa

que constitui as madeiras resinosas. Por sua vez, através dos teores de cinzas das cartolinas Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, verifica-se que estas cartolinas são produzidas a partir de pasta virgem ou pasta reciclada, mas purificada, uma vez que estes teores são inferiores comparativamente ao da cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Analisando o teor de lenhina, verifica-se que as cartolinas Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ têm teores de lenhina mais elevados pois são produzidas a partir de pastas mecânicas ou termomecânicas. Neste tipo de processos mecânicos a lenhina não é removida, originando rendimentos elevados. A força que este tipo de pasta detém é devido ao uso de fibra curta que constitui as madeiras folhosas [30,31].

Os resultados da análise de açúcares na Tabela 9, demonstram que a cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é composta por madeira resinosa e as cartolinas Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ são constituídas por madeira folhosa. Comparou-se as percentagens de alguns monómeros de açúcares em que as diferenças entre os seus valores são mais notáveis, como é o caso da xilana (Xyl) e da manose (Man), pertencentes maioritariamente às madeiras folhosas e resinosas, respetivamente. Na Tabela 5 encontra-se a composição química de algumas espécies de árvores de madeira folhosa e resinosa, que confirmam o referido anteriormente. A fim de confirmar o tipo de fibra que constitui cada uma das cartolinas em estudo, utilizou-se a Espectroscopia Infravermelho Transformada de *Fourier* (FTIR) para a caracterização química dos materiais lenhocelulósicos. Os espectros FTIR das lenhinas resultantes de cada uma das cartolinas e as lenhinas de Eucalipto (madeira folhosa) e de Abeto (madeira resinosa) encontram-se da Figura 23 a 27.

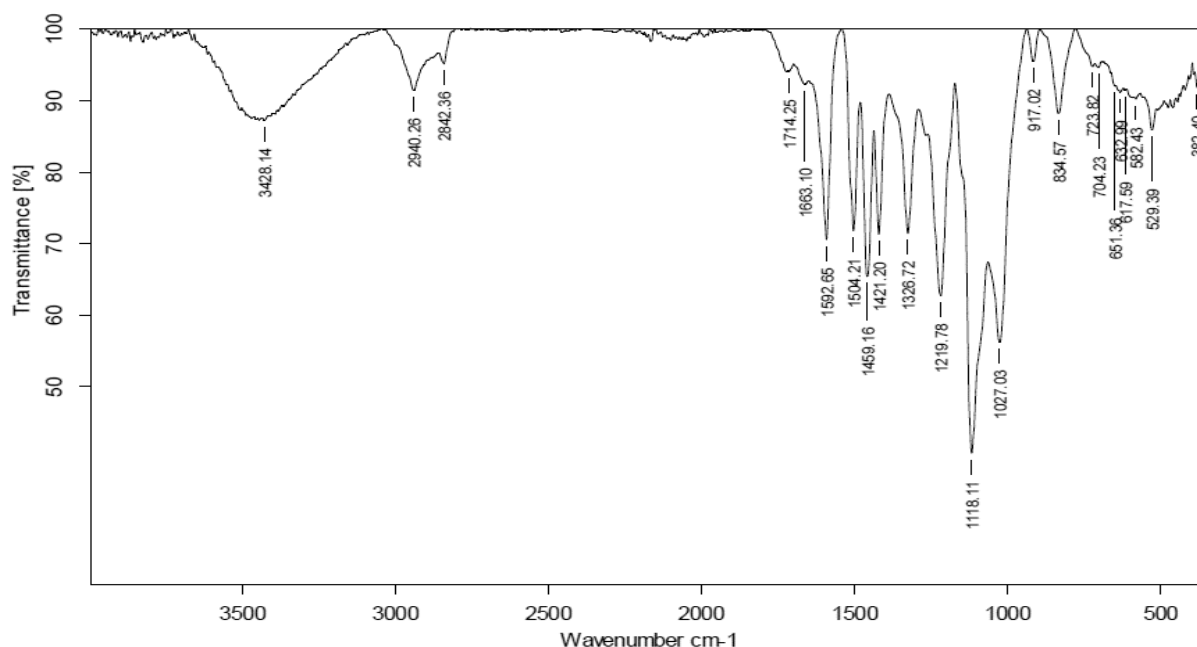


Figura 23 – Espectro de FTIR da lenhina de Eucalipto.

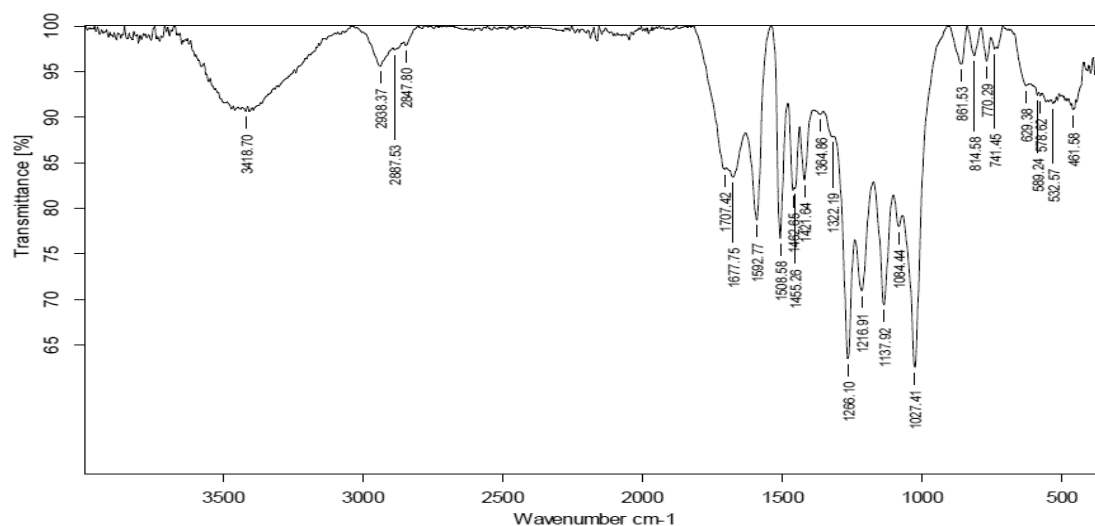


Figura 24 – Espectro de FTIR da lenhina de Abeto.

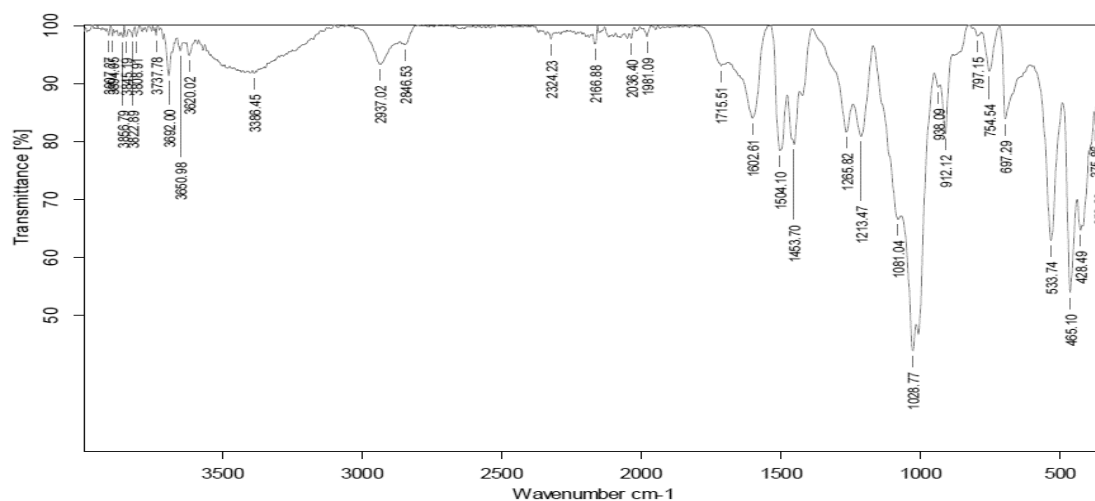


Figura 25 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Barcelona 250 g·m⁻².

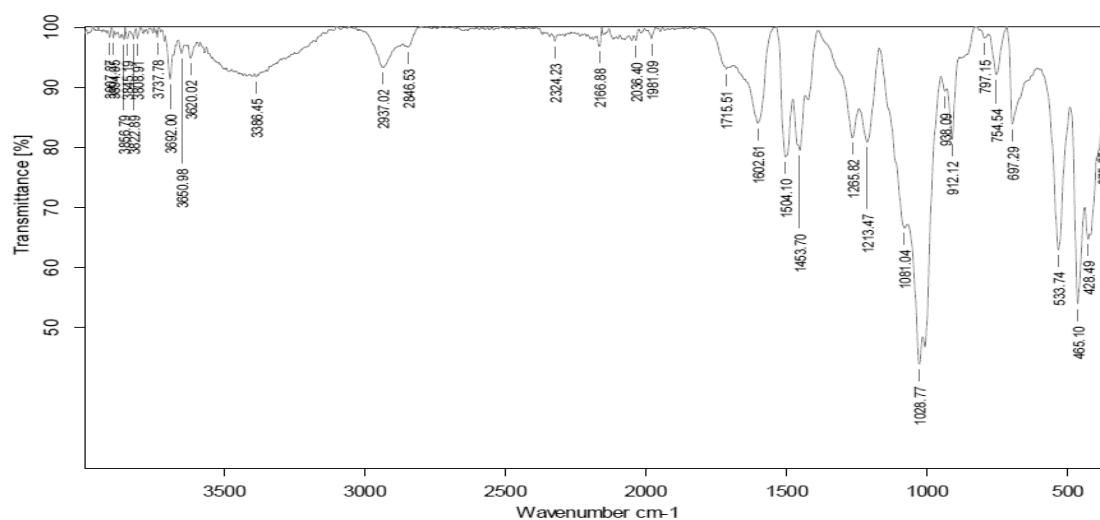


Figura 26 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Brasil 250 g·m⁻².

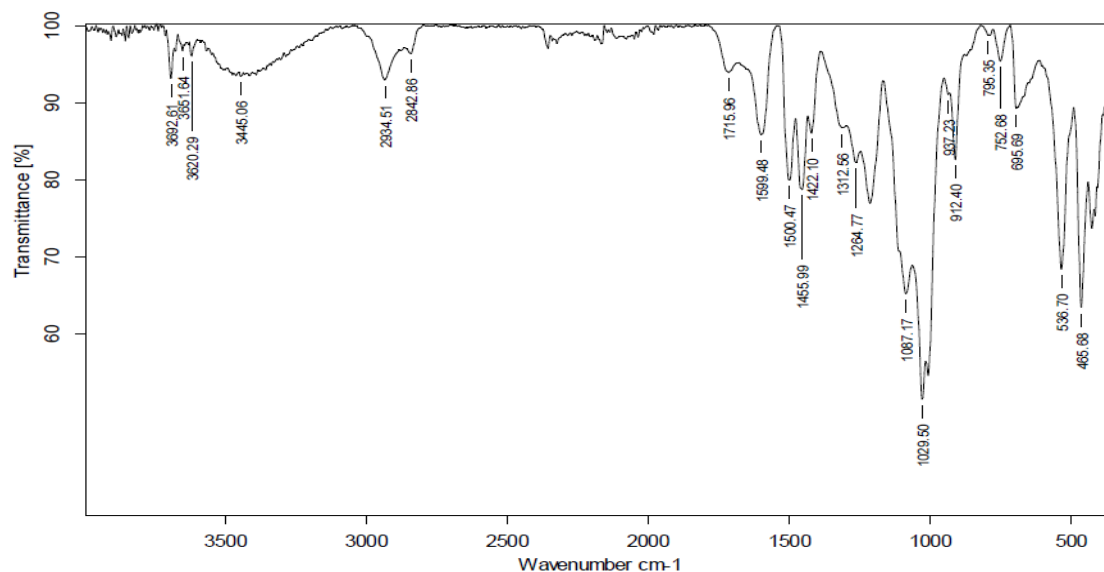


Figura 27 – Espectro de FTIR da lenhina da cartolina Brasil 225 g·m⁻².

Picos entre 1515-1505 cm⁻¹ correspondem a vibrações do anel aromático, mais concretamente às vibrações covalentes da dupla ligação C=C do anel aromático que compõe a lenhina, e picos entre 1400-1460 cm⁻¹ estão relacionados com as deformações assimétricas da ligação C-H nos grupos metoxilos. Comparando os espectros FTIR, verifica-se que as lenhinas das cartolinas Brasil 250 g·m⁻² (Figura 26) e Brasil 225 g·m⁻² (Figura 27) assemelham-se à lenhina de Eucalipto (Figura 23) correspondente a madeira folhosa, pois a razão entre a transmitância das bandas 1460 cm⁻¹ e 1504 cm⁻¹ é elevada. A estrutura tridimensional da lenhina da madeira folhosa é composta maioritariamente por álcool sinápílico que contém uma quantidade elevada de grupos metoxilos no anel aromático. Em contrapartida, a lenhina da cartolina Barcelona 250 g·m⁻² (Figura 25) assemelha-se à lenhina de Abeto (Figura 24) correspondente a madeira resinosa, pois a razão da transmitância das bandas 1460 cm⁻¹ e 1504 cm⁻¹ é pequena. A estrutura molecular tridimensional da lenhina de madeira resinosa tem essencialmente álcoois coniferílicos que contêm menor quantidade de grupos metoxilos [32,33].

4.2) Análise da energia de superfície das cartolinas através dos ângulos de contacto

Através da medição de ângulos de contacto na superfície do verso das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻², avaliou-se o desempenho das mesmas no processo de contracolagem da empresa. Estudou-se a influência de distintos teores de humidade, 40% e 80%, e temperaturas diferentes, à temperatura ambiente (≈20°C) e a 35°C, com três líquidos-padrão, água, diiodometano e formamida. Os valores médios dos ângulos de contacto para cada uma das condições referidas anteriormente encontram-se nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻², Brasil 225 g·m⁻², a 40% e 80% de humidade, à temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$), com três líquidos-padrão distintos.

T (°C)	20					
Cartolinas (g·m ⁻²)	Barcelona 250		Brasil 250		Brasil 225	
HR	40 %	80 %	40 %	80 %	40 %	80%
Solventes	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)
DIM	53,1±1,3	52,6±1,5	62,3±1,4	59,9±1,4	62,2±1,0	61,1±1,6
FOR	100±0,9	97,6±1,5	92,9±0,7	90,0±0,7	99,5±1,2	97,3±1,0
H ₂ O	120±0,5	115±1,1	117±1,1	113±1,4	124±1,9	118±0,8

Tabela 11 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻², Brasil 225 g·m⁻², a 40% e 80% de humidade, à temperatura de 35°C, com três líquidos-padrão distintos.

T (°C)	35					
Cartolinas (g·m ⁻²)	Barcelona 250		Brasil 250		Brasil 225	
HR Solventes	40 %	80 %	40 %	80 %	40 %	80 %
	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)
DIM	59,9±1,0	57,5±1,0	67,2±2,0	63,8±0,9	64,4±1,6	61,2±1,1
FOR	102±0,8	100±1,4	102±1,1	101±1,2	102±1,1	100±1,5
H ₂ O	117±1,5	111±1,1	125±1,1	120±2,5	123±0,7	119±1,7

Pelas Tabelas 10 e 11, verifica-se que para as três cartolinas e para os três líquidos-padrão, o aumento de humidade traduz-se numa diminuição ligeira dos valores dos ângulos de contacto, concluindo deste modo que o teor de humidade não influencia significativamente as condições processuais das cartolinas. A cartolina Barcelona 250 g·m⁻² apresenta uma maior diferença dos valores de ângulos de contacto a 40% e a 80%, devido ao tipo e tratamento de pasta na sua produção e à heterogeneidade da sua superfície. Um teor de humidade mais reduzido, como o de 40%, permite a formação de ângulos de contacto mais elevados. Assim, a humidade impregna-se menos nas cartolinas e é mais benéfico para a produção de embalagens de cartão da empresa.

A partir dos ângulos de contacto da Tabela 10, observa-se que, as cartolinas Brasil 225 g·m⁻², seguida pela Brasil 250 g·m⁻² formam ângulos de contacto mais elevados, indicando que as cartolinas têm um melhor desempenho no processo de contracolagem das embalagens da empresa.

Pela Tabela 11, constata-se que são as cartolinas Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻² as que têm ângulos de contacto ligeiramente mais elevados, e por conseguinte, estas contêm um melhor desempenho fabril.

Das Tabelas 10 e 11, a condição que tem maior influencia no desempenho das cartolinas é o aumento da temperatura, uma vez que para o mesmo teor de humidade e tipo de cartolina, um aumento de temperatura leva a um aumento significativo dos ângulos de contacto.

O aumento da temperatura faz com que ocorra a hornificação das fibras de celulose. O processo de hornificação pode ser definido como um conjunto de fenómenos físicos-químicos que ocorre durante a remoção de água, isto provoca mudanças estruturais nas cadeias de polissacarídeos tornando a fibra mais rígida e com menor capacidade de intumescimento em água. Estas mudanças estruturais podem ser irreversíveis e ocorrem com frequência na produção de fibra reciclada. Este pode ser um dos motivos pelo qual não ocorre mudanças significativas nos ângulos de contacto com a variação da humidade relativa do meio envolvente [34].

O método *sessile drop* permitiu determinar a energia de superfície das cartolinas, através dos ângulos de contacto referidos anteriormente, para os líquidos-padrão, água, diiodometano e formamida, dos quais se conhece a tensão superficial total, componentes polares e dispersivas dos mesmos. As energias de superfície das cartolinas (γ_s) obtém-se através da soma das suas componentes polares (γ_s^p) e dispersivas (γ_s^d), que foram determinadas com o *software* do equipamento OCA DataPhysics, segundo o modelo OWRK, estando representadas na Tabela 12. A partir do modelo OWRK e do *software*, foram desenvolvidos vários gráficos com os valores dos ângulos de contacto médios dos três líquidos-padrão,

onde foi representado $\frac{1+\cos \theta}{2}$ em função de $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$, para cada um dos casos.

Tabela 12 - Energia superficial, componentes polares e dispersivas para cada uma das cartolinas em estudo, às condições de humidade de 40% e 80% e temperatura de 20°C e 35°C.

Cartolina (g·m ⁻²)	T(°C)	HR (%)	γ_s (mJ·m ⁻²)	R ²	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)
Barcelona 250	20	40	34,2	0,936	1,94	32,2
		80	31,7	0,905	0,76	30,9
	35	40	27,3	0,894	0,63	26,7
		80	26,0	0,809	0,11	25,9
Brasil 250	20	40	29,4	0,987	0,68	28,7
		80	29,7	0,981	0,30	29,4
	35	40	27,2	0,972	1,49	25,7
		80	26,7	0,938	0,82	25,9
Brasil 225	20	40	27,4	0,937	0,70	26,7
		80	32,7	0,986	2,11	30,6
	35	40	27,92	0,955	1,41	26,5
		80	28,28	0,937	0,90	27,4

Após a análise da Tabela 12, podemos observar que o modelo OWRK não é viável para a determinação da energia superficial das cartolinas em estudo, pois o aumento da humidade traduz-se na diminuição da polaridade da superfície das mesmas, contrariamente ao esperado. Apesar dos valores de R^2 no geral serem próximos de 1, os pontos pertencentes aos três líquidos-padrão encontram-se afastados das retas, isto deve-se ao facto das retas passarem no meio dos três pontos e não os linearizar.

O espectável e o único caso de sucesso é a cartolina Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a 20°C, que se encontra sombreado na Tabela 12, como se pode verificar pelos seus valores da energia de superfície, a variação das componentes polares e dispersivas com o aumento de humidade e pelos valores de R^2 correspondentes. Tal como era de esperar, o aumento do teor de humidade a 20°C para a cartolina Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, traduziu-se num aumento da componente polar e numa diminuição da componente dispersiva, originando energias de superfície dentro do esperado.

Apesar do método não ser o mais indicado, a solução passaria por utilizar outro tipo de método para a determinação da energia de superfície das cartolinas ou, em último caso, mudar o líquido-padrão que possui na sua constituição igual componente polar e dispersiva, ou seja, a formamida. A formamida é muito sensível ao aumento da humidade relativa da superfície das cartolinas. Com o aumento do ângulo de contacto, o ponto pertencente à formamida afasta-se da reta formada pelos três pontos correspondentes aos três líquidos-padrão. Na mudança do líquido-padrão seria importante ter em conta este facto.

4.2.1) Análise de colas através da medição de ângulos de contacto

A partir da medição de ângulos de contacto na superfície do verso cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, avaliou-se o desempenho da cola Euroflex 5119 no processo de contracolagem de embalagens da empresa, com os teores de humidade, 40% e 80%, à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$) e a 35°C. Também foi realizado um estudo com a cola INDU C 2065, com os mesmos teores de humidade, mas apenas à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$).

As medições dos ângulos de contacto das colas efetuam-se de uma forma contínua ao longo do tempo, de modo a determinar-se o ponto 0, o ponto a partir do qual a gota entra em contacto com a superfície da cartolina. Assim como, ao final de 3 minutos, medem-se os ângulos de contacto que as gotas de cola perfazem ao estabilizar na superfície da cartolina. Os valores dos ângulos de contacto encontram-se nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻², Brasil 225 g·m⁻², a 40% e 80%, a 20°C, com as colas Euroflex 5119 e INDU C 2065, no tempo 0 e ao fim de 3 minutos.

T (°C)		20					
Cartolinas (g·m ⁻²)		Barcelona 250		Brasil 250		Brasil 225	
Cola	HR	40 %	80 %	40 %	80%	40 %	80 %
	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)
Euroflex 5119							
Tempo 0		125±2,7	123±2,6	139±4,3	138±1,9	141±1,8	139±2,4
Tempo 3 min		90,7±4,2	93,5±0,9	115±1,5	115±1,5	118±3,2	120±2,4
INDU C 2065							
Tempo 0		120±5,2	121±2,1	126±5,8	123±1,9	129±2,5	129±2,4
Tempo 3 min		92,1±2,6	91,1±1,0	112±6,3	109±1,7	116±3,0	116±2,9

Tabela 14 - Ângulos de contacto das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻², Brasil 225 g·m⁻², a 40% e 80%, à temperatura de 35°C, com a cola Euroflex 5119, no tempo 0 e ao fim de 3 minutos.

T (°C)		35					
Cartolinas (g·m ⁻²)		Barcelona 250		Brasil 250		Brasil 225	
Cola	HR (%)	40%	80%	40%	80%	40%	80%
	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)
Euroflex 5119							
Tempo 0		116 ±1,6	116±0,9	138±1,0	133±1,6	140±2,6	138±3,0
Tempo 3 min		98,1±2,3	97,2±2,3	122±1,4	123±0,6	124±1,9	124±4,2

Os resultados da cola Euroflex 5119, no tempo 0 e ao fim de 3 minutos, a 20°C e 35°C, para as três cartolinas em estudo, revelam que à medida que a humidade relativa aumenta os valores dos ângulos de contacto diminuem de forma significativa (Tabelas 13 e 14). Estes resultados indicam que a humidade relativa do meio envolvente não apresenta uma influência significativa quando entra em contacto com o verso da cartolina. Por sua vez, a um teor de humidade de 40%, as cartolinas Brasil 225 g·m⁻² e Brasil 250 g·m⁻² possibilitam ângulos de contacto elevados comparativamente aos ângulos formados no verso da cartolina Barcelona 250 g·m⁻², tornando-se mais benéficas para o processo de contracolagem de embalagens de cartão da empresa.

Analizando as variações dos ângulos de contacto, após o aumento de temperatura de 20°C para 35°C, mantendo a mesma humidade relativa, observa-se que os valores dos ângulos de contacto para o tempo 0 não sofrem variações significativas, contudo ao longo do tempo os ângulos de contacto aumentam, como se pode observar pelas Tabelas 13 e 14. Isto deve-se ao facto de o aumento de temperatura provocar nos materiais celulósicos a agregação das microfibrilas (hornificação) diminuindo a quantidade de grupos hidroxilos livres para estabelecer ligações com as moléculas de água existentes na cola [35].

À temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$), verifica-se que com a cola Euroflex 5119, os ângulos de contacto formados nas superfícies do verso das três cartolinas são mais elevados, comparativamente aos que a cola INDU C 2065 forma. Assim sendo, a cola Euroflex 5119 é mais benéfica para o processo de contracolagem de embalagens de cartão da empresa.

Através da medição de ângulos de contacto na superfície do verso e revestimento da cartolina Brasil 225 g·m⁻² à temperatura ambiente e humidade de 40%, avaliou-se e comparou-se o desempenho das colas Aquence FB 7371 e Aquence FB7362 no processo de colagem de embalagens da empresa. Os valores médios dos ângulos de contactos das colas Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362 encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Ângulos de contacto da cartolina Brasil 225 g·m⁻², a 40%, à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$), com as colas Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362, no Tempo 0 e ao fim de 3 minutos.

T / HR		20 °C / 40%	
Cola	Lado	Verso CA (°)	Revestimento CA (°)
Aquence FB 7371			
	Tempo 0	180±0,2	110±1,2
	Tempo 3 min	124±1,9	77,2±1,5
Aquence FB 7362			
	Tempo 0	127±1,4	95,7±1,2
	Tempo 3 min	113±3,9	65,0±0,8

Através da Tabela 15, verifica-se que a cola Aquence FB 7371 permite a formação de ângulos de contacto mais elevados tanto na parte do verso como do revestimento da cartolina, comparativamente à cola Aquence FB 7362. Isto deve-se ao facto da primeira ser mais viscosa e ter maior teor de sólidos do que a segunda, espalhando-se e impregnando-se menos nas superfícies em estudo. Assim sendo, a cola Aquence FB 7371 tem melhor desempenho no processo de colagem de embalagens e proporciona melhor aparência à embalagem.

4.3) Análise e caracterização das colas em estudo

De forma a caracterizar as colas utilizadas nos processos de colagem e contracolagem das embalagens de cartão da CARTIG, determinou-se o pH, teor de sólidos e viscosidade para cada uma delas. Os resultados experimentais correspondentes a esta caracterização encontram-se nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Valores teóricos e experimentais do pH das colas de contracolagem e colagem das embalagens.

Colas de contracolagem			Colas de colagem		
Cola	pH teórico	pH exp	Cola	pH teórico	pH exp
Euroflex 5119	4,0 ± 1,0	5	Aquence FB 7371	8,5 ± 1,5	8
INDU C 2065	4,5 ± 0,5	5	Aquence FB 7362	8,5 ± 1,5	8

Tabela 17 - Valores experimentais do teor de sólidos e viscosidade medidos a 105±1°C e a 25±1°C, respetivamente, das colas de contracolagem e colagem das embalagens.

Colas de contracolagem			Colas de colagem		
Cola	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa·s)	Cola	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa·s)
Euroflex 5119	45,0	2399,6±56,7	Aquence FB 7371	60,9	24928±0,00
INDU C 2065	32,1	2127,4±56,6	Aquence FB 7362	53,8	870,60±49,8

O teor de sólidos de uma cola é uma característica muito importante. Quanto maior for este valor, mais rapidamente se forma a ligação entre o substrato e a cola, uma vez que, será necessário um menor tempo de secagem para se formar a interligação mecânica entre os dois materiais. Tendo em conta os valores presentes na Tabela 17, destaca-se que a cola de contracolagem que apresenta maior teor de sólidos, e que terá um melhor desempenho neste processo, é a Euroflex 5119. Da mesma forma, verifica-se que a cola de colagem que contém maior teor de sólidos e que será mais benéfica para o processo de colagem de embalagens de cartão é a Aquence FB 7371. A cola de contracolagem Euroflex 5119 e a cola de colagem Aquence FB 7371 apresentam ambas uma viscosidade elevada comparativamente às restantes. Esta característica impedirá que se espalhem muito na superfície das cartolinas e fará com que não se impregnem tão facilmente nas mesmas. Por consequência, proporcionam uma elevada área de contacto entre a cola e a superfície do verso ou revestimento da cartolina, garantindo uma boa performance, sem prejudicar a aparência da embalagem.

4.3.1) Análise dos espectros de Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

A FTIR-ATR é uma técnica utilizada na caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos. Por comparação dos espectros infravermelho (IV) das colas de colagem e das colas de contracolagem, com espectros infravermelho de polímeros retirados da literatura, determinam-se os polímeros que constituem maioritariamente as colas, tais como o PVA (poliacetato de vinilo) e PE (polietileno) [36], [37]. Os espectros de FTIR-ATR do PVA e PE encontram-se nas Figuras 28 e 29, respetivamente. O espectro da cola Aquence FB 7371 corresponde à Figura 30, da cola Aquence FB 7362 à Figura 31, da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 à Figura 32, da cola Euroflex 5119 à Figura 33 e da cola INDU C 2065 corresponde à Figura 34.

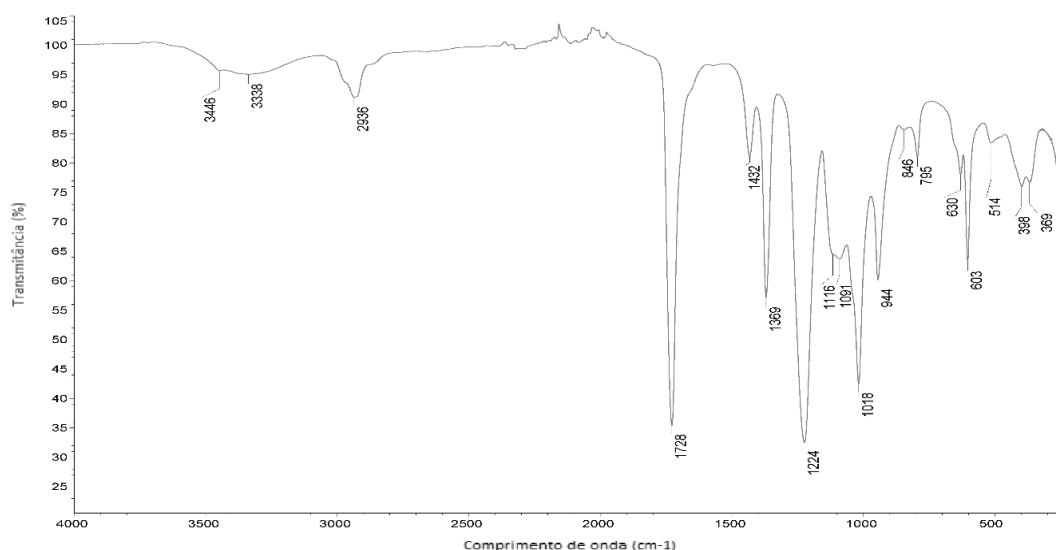


Figura 28 - Espectro de FTIR-ATR do polímero PVA [36].

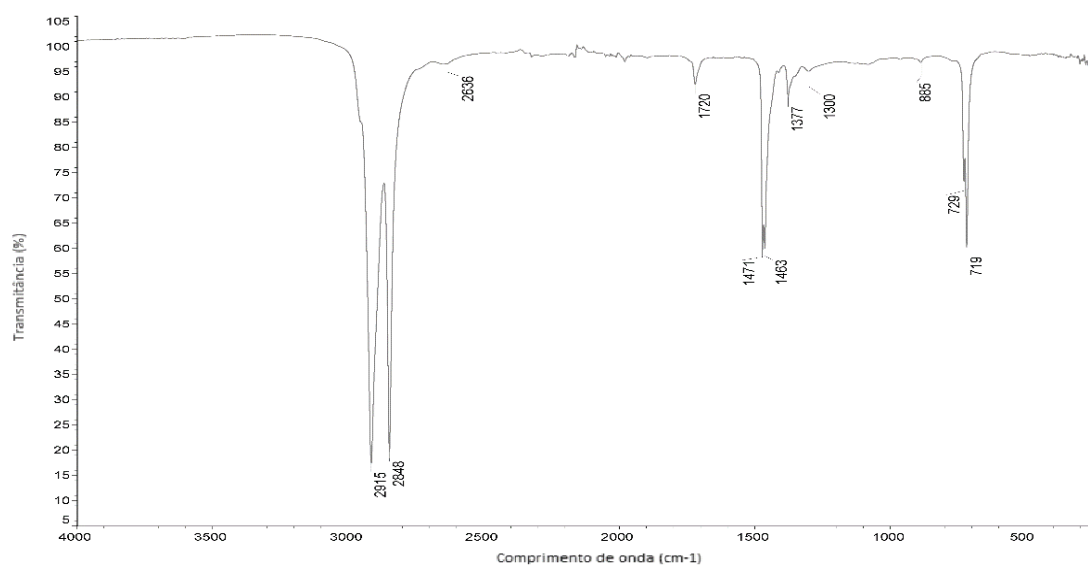


Figura 29 - Espectro FTIR-ATR do polímero PE [37].

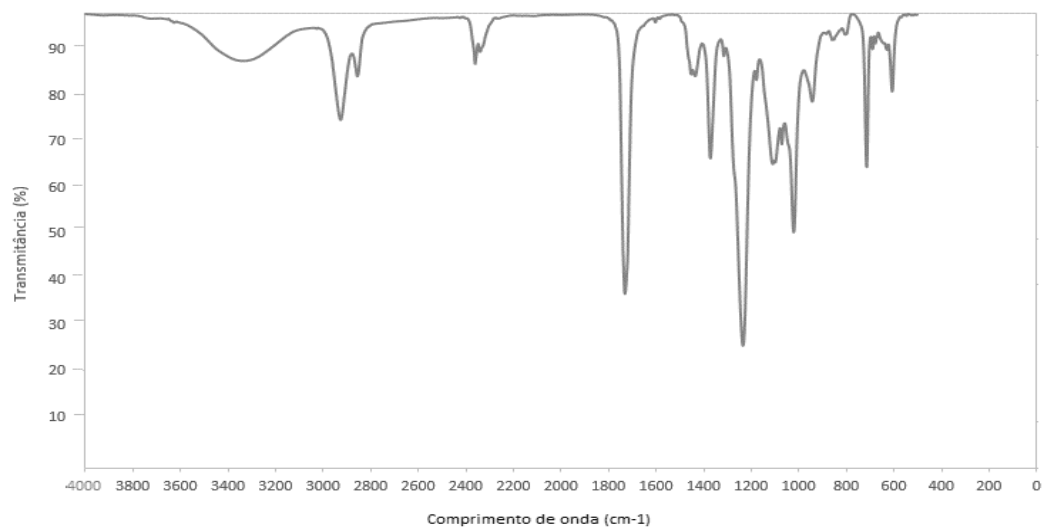


Figura 30 - Espectro de FTIR-ATR da cola Aquence FB 7371.

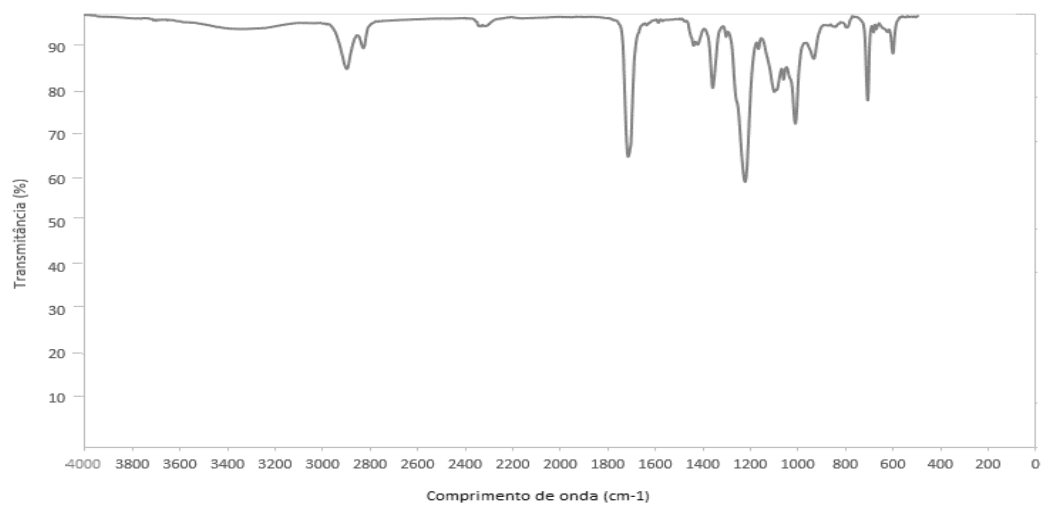


Figura 31 - Espectro de FTIR-ATR da cola Aquence FB 7362.

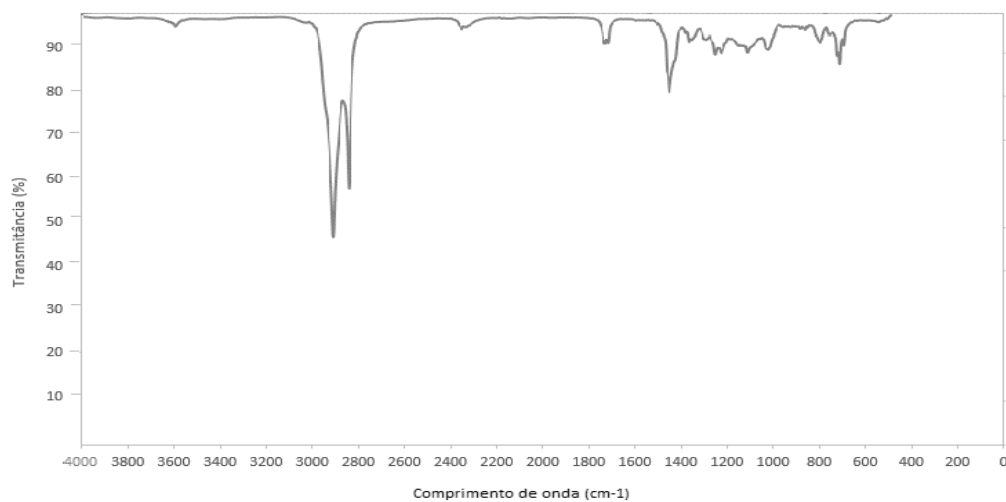


Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920.

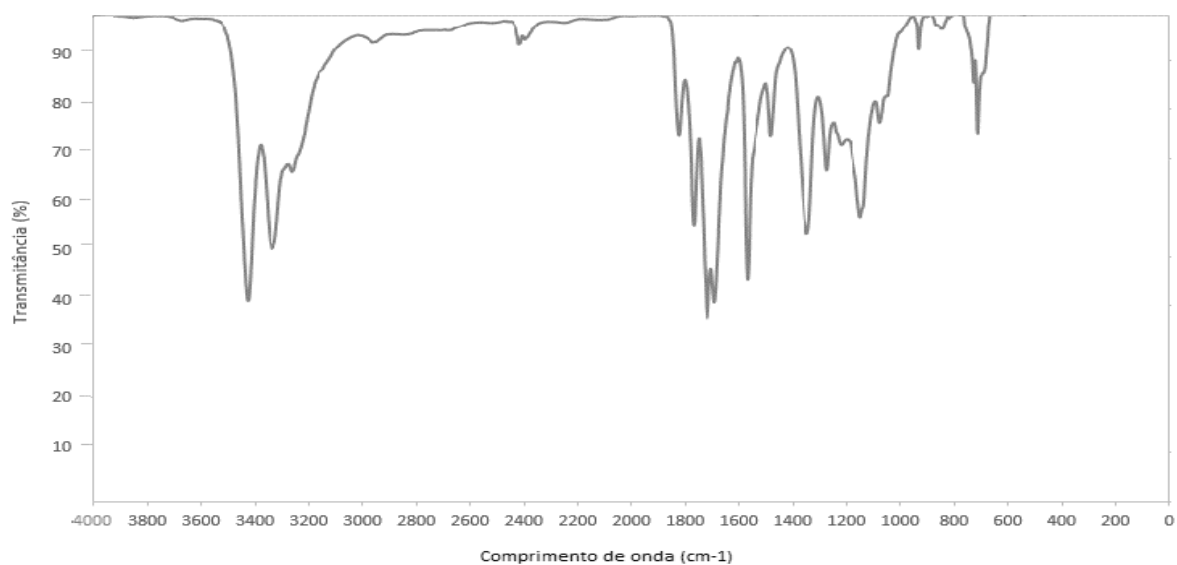


Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR da cola Euroflex 5119

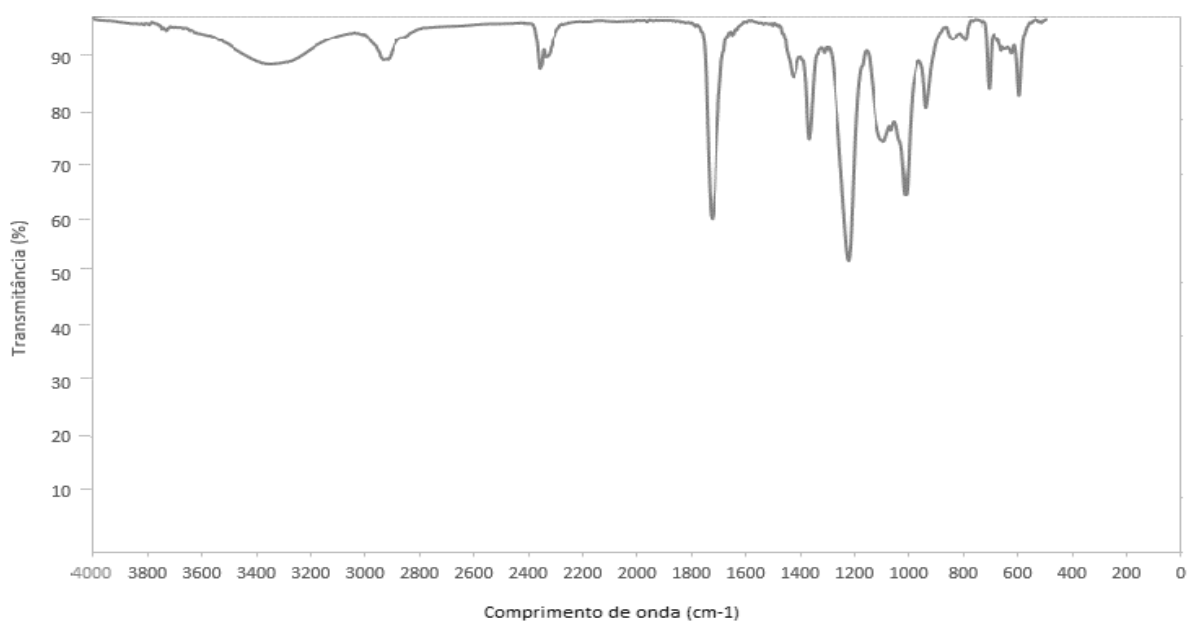


Figura 34 - Espectro de FTIR-ATR da cola INDU C 2065.

A absorção da radiação está relacionada com os movimentos vibracionais dos átomos das moléculas presentes na amostra. A caracterização das colas consoante a vibração das ligações químicas entre os átomos das moléculas que compõem o polímero que constitui as colas encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Caracterização das colas a partir da análise dos espectros FTIR-ATR [27].

Polímero	Vibrações (cm ⁻¹)	Ligação química
Isocianatos (Figura 33)	3300-3400	Alongamento N-H em NH ₂
	1750-1800	-N=C=O
	1720 - 1750	Alongamento em ésteres C=O
	1200-1300	Alongamento em ésteres C(O)-O
	1465	Banda amínica N-H
PVA (Figura 28)	3300-3600	Alongamento O-H
	2800 - 3000	C-H em CH ₂ e CH ₃
	1720 - 1750	Alongamento em ésteres C=O
	1705 - 1720	Alongamento C=O
	970 - 1250	C-OH e C-O
PE (Figura 29)	2850 - 3000	C-H em CH ₂ , CH ₃
	1465 (deformação angular simétrica)	CH ₂
	700-730 (deformação angular assimétrica)	CH ₂

Através da análise FTIR-ATR conclui-se que as colas frias Aquence FB 7371, Aquence FB 7362 e INDU C 2065 são compostas essencialmente pelo polímero PVA. Este é um polímero resultante da polimerização por adição de sucessivos monómeros de acetato de vinilo. Tem como vantagens, a elevada resistência e adesividade, a flexibilidade, a secagem rápida, a difícil remoção, sendo por isso amplamente utilizado na composição das colas frias com aplicação em embalagens [38].

A partir do espectro de FTIR-ATR presente na Figura 33, conclui-se que a Euroflex 5119 é uma cola fria à base de isocianatos. Os isocianatos são compostos orgânicos constituídos por átomos de nitrogénio, carbono e oxigénio, sendo que o seu grupo funcional se representa pela fórmula geral R-N=C=O. Estes servem de base a colas com aditivos endurecedores contendo isocianatos ou colas que são constituídas por resinas de poliuretano, resultantes da polimerização por adição de isocianatos com diálcoois/diaminas. Os isocianatos proporcionam várias propriedades às colas, tais como, um excelente poder de adesão, uma excelente resistência química, uma excelente resistência à humidade e fácil aplicabilidade [39, 40].

Pela observação do FTIR-ATR da cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920, verifica-se que esta é composta, principalmente, pelo polímero PE. Este é um polímero com uma estrutura simples, obtido pela polimerização do monómero etileno (-CH=CH-). Tem como vantagens, o baixo custo, o baixo coeficiente de atrito, ser macio e flexível, ser de fácil processamento, as excelentes propriedades isolantes, a baixa permeabilidade à água, e ser atóxico e inodoro. O polietileno é um polímero com uso alargado na constituição de colas quentes utilizadas em embalagens [41].

4.3.2) Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica realizada permitiu analisar a estabilidade térmica e determinar os vários estágios de degradação dos constituintes poliméricos das colas frias Euroflex 5119 e Aqueunce FB 7371, e da cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920. Esta técnica é bastante importante na determinação das temperaturas às quais os constituintes das colas começam a sofrer modificações e/ou perdas das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, provocadas pela degradação dos constituintes com o aumento da temperatura. A Figura 35 apresenta o gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola fria Euroflex 5119 usada no processo de contracolagem de cartão para embalagens da empresa, e as Figuras 36 e 37 apresentam os gráficos das curvas de TGA e DrTGA da cola fria Aqueunce FB 7371 e da cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920. Os gráficos da análise termogravimétrica contêm a perda de massa em percentagem dos constituintes poliméricos das colas e a respetiva derivada (DrTGA), que permite a identificação das temperaturas de degradação inicial e máxima dos mesmos.

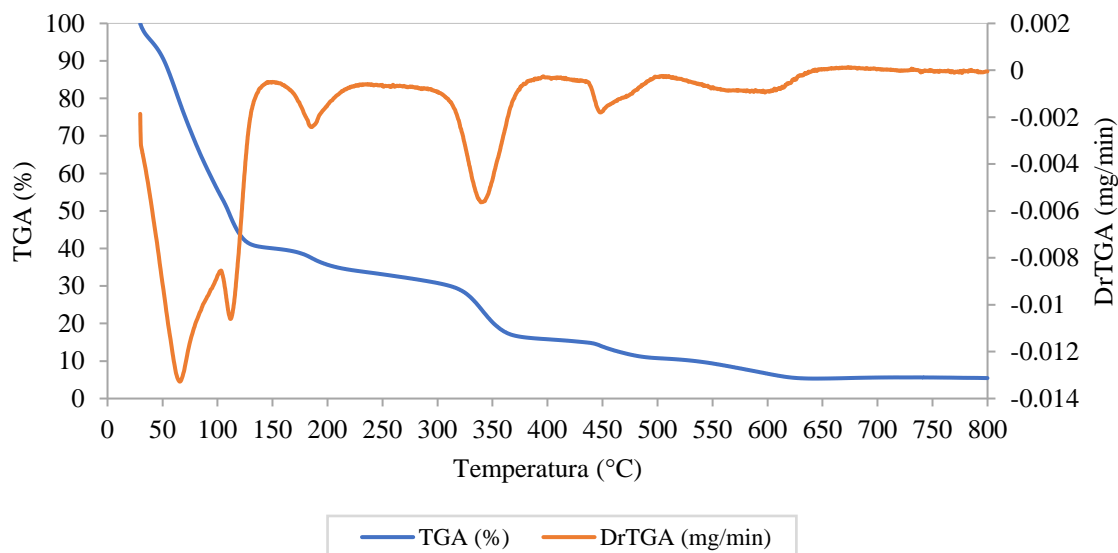


Figura 35 – Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Euroflex 5119 do processo de contracolagem.

Pela observação das curvas de TGA e DrTGA da Figura 35 pertencente à cola Euroflex 5119, verifica-se que aos 50°C ocorre uma perda de água da emulsão do polímero que constitui a mesma. A temperatura de degradação inicial do 1º estágio (T_{di}) é aos 100°C e a temperatura de degradação máxima ($T_{dmáx}$) é aos 110°C, este estágio corresponde à degradação dos grupos isocianatos da cola. Posteriormente, o 2º estágio de degradação ocorre entre os 150°C (T_{di}) e os 200°C ($T_{dmáx}$) e diz respeito à degradação de constituintes poliméricos ou aditivos da cola. O 3º estágio de degradação entre 300°C (T_{di}) e 350°C ($T_{dmáx}$), corresponde à degradação dos grupos ésteres carbamatos da cola. Por último, entre os 430°C e 650°C as ligações C-C da cadeia principal do polímero que constitui a cola degrada-se e ocorre um rearranjo intramolecular proporcionando a formação de carvão.

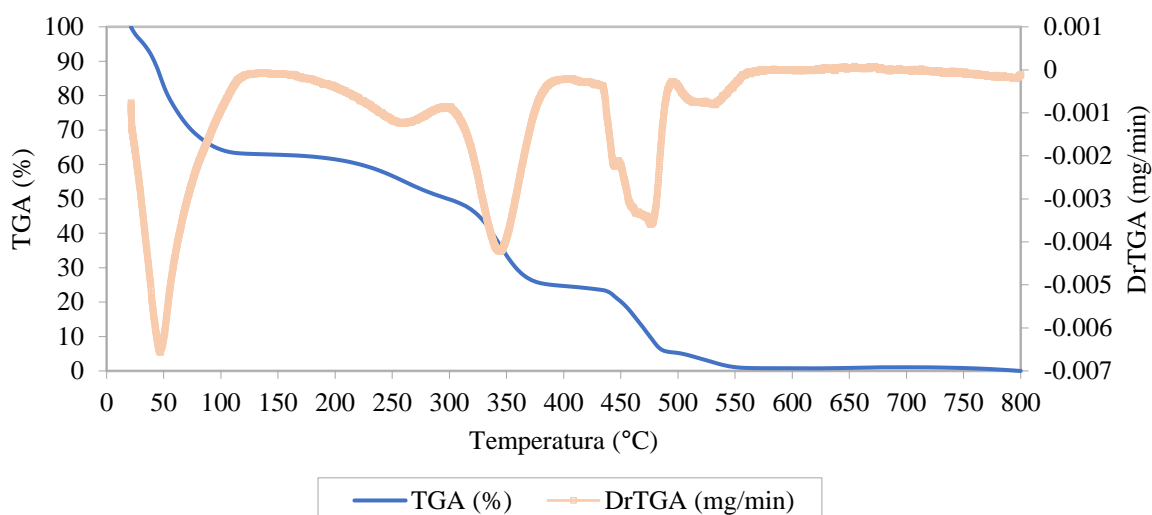


Figura 36 - Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Aquence FB 7371 usada no processo de colagem.

Através da análise das curvas de TGA e DrTGA da cola fria Aquence FB 7371 presentes na Figura 36, observa-se que aos 50°C ocorre a perda de água e/ou de alguns solventes orgânicos da emulsão do polímero da cola. O 1º estágio de degradação dá-se entre os 220°C (T_{di}) e os 270°C ($T_{dmáx}$), este intervalo pertence à degradação do polímero PVA, no qual ocorre a perda de ácido acético (CH_3COOH). De seguida, o 2º estágio de degradação da cola, entre os 300°C (T_{di}) e os 350°C ($T_{dmáx}$), corresponde à degradação do polímero resultante da degradação do PVA. Por fim, a cola apresenta um terceiro estágio de degradação, com início aos 430°C e atinge o seu máximo aos 470°C, coincidindo com a degradação das ligações C-C da cadeia principal do polímero. A partir dos 500°C, existe rearranjo intramolecular do polímero e a formação de carvão.

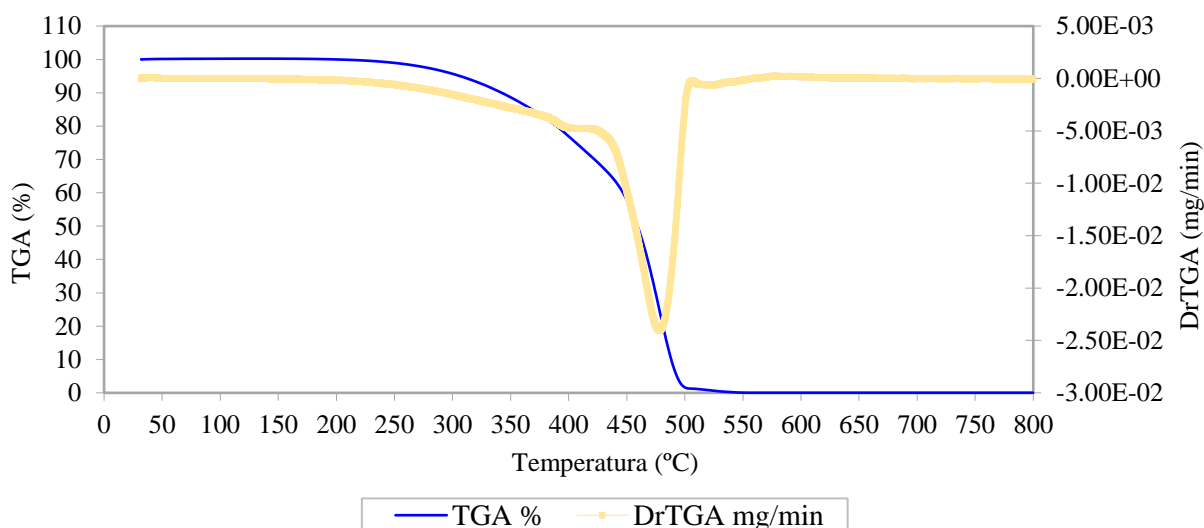


Figura 37 – Gráfico das curvas de TGA e DrTGA da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada no processo de colagem.

A partir das curvas de TGA e DrTGA da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 presentes na Figura 37, observa-se que como se trata de uma cola quente constituída por um teor de sólidos de 100%, não há perdas de água. O primeiro estágio de degradação inicia-se à temperatura de 300°C e atinge a temperatura de degradação máxima aos 350°C. O segundo estágio tem uma temperatura de degradação inicial aos 450°C e uma temperatura máxima de degradação aos 500°C. Por fim, a partir de 500°C forma-se carvão correspondente aos constituintes poliméricos da cola totalmente degradados. A partir da identificação destes dois estágios de degradação, pode-se concluir que esta cola é constituída por 2 polímeros ou por um copolímero.

4.3.3) Calorimetria diferencial de varrimento (DCS)

As curvas de DCS refletem mudanças físicas ou químicas na cola com a temperatura ao longo do tempo. Esta análise foi efetuada unicamente à cola quente (*hot melt*) Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada no processo de colagem das embalagens de cartão da CARTIG e encontra-se representada pela Figura 38. Esta técnica permite identificar a gama de temperaturas na qual a cola está num estado completamente elástico e apta para utilização. No entanto, na empresa a cola é aplicada nas embalagens a 180°C.

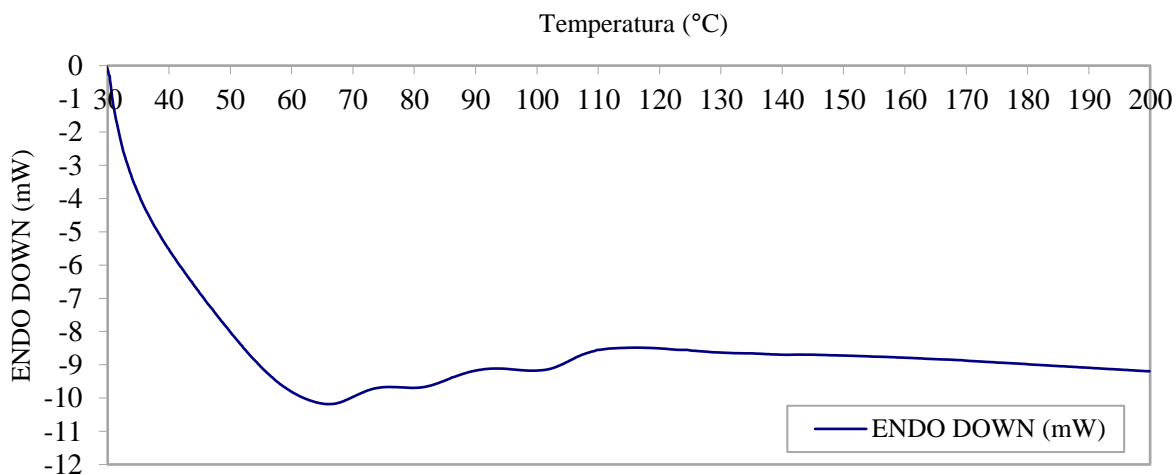


Figura 38 - Curva de DCS da cola Technomelt Supra Ultra GA 3920 usada no processo de colagem.

A partir da curva de DCS presente na Figura 38, observa-se que com o aumento de temperatura a reação da cola é endotérmica. A análise da curva permite identificar duas mudanças físicas importantes na constituição da cola devido à presença de dois degraus. Através destes, verifica-se a presença de dois polímeros distintos ou a presença de um copolímero na composição da cola, e pode-se determinar as temperaturas de transição vítreas dos constituintes poliméricos da cola, sendo estas aos 85°C e 105°C. Quando a cola se encontra no estado vítreo, antes dos 60/65°C, as partículas desta encontram-se confinadas e com pouca mobilidade, a partir dos 120/130°C a cola encontra-se num estado completamente elástico e as suas partículas contêm uma mobilidade elevada.

Destaca-se que a partir de 130°C pode-se aplicar a cola nas embalagens no processo de colagem da empresa, verificando-se que não é necessário o uso de uma temperatura tão elevada como a utilizada atualmente, diminuindo deste modo o consumo energético da empresa.

4.4) Determinação do tempo de secagem ótimo das colas do processo de colagem da empresa

Os ensaios realizados na máquina de acabamento e colagem das embalagens de cartão na empresa CARTIG, foram elaborados a fim de determinar o tempo ótimo de secagem da cola quente (*hot melt*) Technomelt Supra Ultra GA 3920 e da cola fria Aquence FB 7371. Para este fim, realizaram-se os ensaios com as cartolinas China 200 g·m⁻² (CHI) e Avelinos Bastos 225 g·m⁻² (AB). Os resultados encontram-se na Tabela 19 e estão apresentados detalhadamente no Anexo D. É de destacar que estes valores estão dependentes de vários fatores, tais como, a temperatura ambiente, a humidade relativa ambiente, as zonas de aplicação das colas fria e quente, a humidade relativa adquirida pelas cartolinas antes da máquina de colagem e acabamento, a velocidade da manta da máquina de colagem e acabamento, o tipo de cartolinas utilizadas nas embalagens, cartolina com ou sem plasticização, o tipo de cola utilizada, a utilização uma ou várias colas na colagem (apenas cola fria ou cola fria e quente em simultâneo) e tempo de secagem da cola (durante e após sair da máquina de acabamento).

Tabela 19 - Análise do grau de colagem e tempo de secagem da cola fria e quente no processo de acabamento final das embalagens.

Ensaio	1 - CHI	2 - AB	3 - CHI	4 - CHI	5 - CHI	6 - CHI	7 - AB	8 - AB
Revestimento	Sem plasticização						Com plasticização	
Cola fria	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Cola quente	Não	Sim	Não	Não	Sim	Não	Sim	Sim
T (°C)	24±1	28±1	24±1	28±1	25±1	29±1	25±1	29±1
HR (%)	64±1	57±2	62±1	56±1	62±1	56±1	62±1	62±1
Velocidade (m·s ⁻¹)	0,66	0,66	0,84	0,66	0,84	0,54	0,54	0,54
Tempo secagem cola fria (min)/ HR (%)	20-25/ 13,8-17,7	20-25/ 9,5-9,9	20-25/ 12,2-12,3	30-35/ 14,3-14,7	20-25/ 8,4-10,7	20-25/ 11,2-14,1	20-25/ 9,2-11,3	20-30/ 8,2-9,6
Tempo secagem cola quente (min)/ HR (%)	-	5-10/ <6	-	-	5-10/ <6	-	5-10/ <6	5-10/ <6

Pela observação da Tabela 19, verifica-se que com o aumento da temperatura, os valores da humidade relativa ambiente e das zonas de colocação das colas fria e quente das embalagens de cartão diminuem ao longo do tempo. Estas condições irão permitir uma colagem mais eficiente, visto que a humidade relativa proveniente da cola fria Aquence FB 7371 não será tão facilmente absorvida e impregnada pelo cartão das embalagens, a temperaturas ambiente elevadas.

Os resultados dos ensaios com ou sem plasticização das embalagens são similares, no entanto as embalagens com plasticização apresentam valores de humidade ligeiramente inferiores nas zonas de colocação das colas fria e quente. Isto deve-se ao facto do polímero BOPP que constitui o revestimento da embalagem de cartão, conferir a esta uma superfície mais hidrofóbica.

Nos ensaios efetuados verifica-se que, uma colagem com a cola fria e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 em conjunto, faz com que os valores da humidade relativa do cartão das embalagens tendam a ser menores, comparativamente com a utilização apenas da cola fria Aquence FB 7371. Isto deve-se ao facto de o tempo de secagem da cola quente ser menor, permitindo uma colagem mais rápida e eficiente.

Quanto menor a velocidade da manta da máquina mais eficiente é a colagem das embalagens de cartão. Uma velocidade mais baixa, possibilita um maior tempo de secagem das colas enquanto as embalagens percorrem a máquina como também permanecem mais tempo na mesa de prensa final da máquina de acabamento, o que favorece a colagem da embalagem de cartão final.

Os valores da humidade relativa da cartolina seca antes de entrar na máquina de colagem e acabamento variam entre 9% e 13%, o que permitirá analisar o tempo de secagem ótimo da cola fria e da cola quente, de forma a que a colagem seja eficiente. Após a colocação da cola quente, a aba de colagem da embalagem, à saída da máquina de acabamento, não deveria ter um teor de humidade significativo ($>6\%$), tendo em conta que a cola quente contém um teor de sólidos de 100%. Verificou-se pelos resultados com e sem plasticização, que até 2 minutos e 30 segundos o valor de humidade relativa na zona do revestimento onde é colocada a cola quente ou do verso do cartão, é acima de 6%. Tal acontece devido à interferência da humidade da cola fria na zona de colocação da cola quente na embalagem de cartão. Por fim, conclui-se que é necessário no mínimo 5 minutos de espera após a saída da embalagem de cartão da mesa de prensa da máquina de acabamento e colagem, para atingir o tempo de secagem ótimo da cola quente, como solução ao problema decorrente da aplicação da cola fria. Analisando os valores de humidade da cola fria na embalagem de cartão e tendo em conta todos os fatores que influenciam os seus resultados, conclui-se através da análise visual e por comparação do teor de humidade relativa que as placas de cartão das embalagens têm antes de serem colocadas na máquina de colagem, que o tempo de secagem ótimo da cola fria é entre 20 a 25 minutos após a embalagem sair da máquina de acabamento.

4.5) Testes físico-mecânicos

As propriedades físico-mecânicas das cartolinas são essenciais para a comparação e caracterização da resistência e qualidade das cartolinas em estudo, mais precisamente, Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Os resultados dos índices dos testes de rebentamento, rasgamento, rutura, tração e orientação, encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Testes físico-mecânicos das cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Cartolina	Gramagem (g·m ⁻²)	Massa volúmica (g·cm ⁻³)	Índice Rebentamento (kPa·m ⁻² ·g ⁻¹)	Índice de Rasgamento (mN·m ² ·g ⁻¹)	
				DT	DM
Barcelona 250	257,5±0,003	0,700±0,012	1,2±0,1	6,6±0,8	4,2±0,2
Brasil 250	251,4±0,002	0,687±0,004	1,7±0,1	7,1±0,4	5,4±0,7
Brasil 225	222,0±0,003	0,667±0,004	1,8±0,1	5,5±0,3	5,0±0,3
Cartolina	Extensão de rutura (%)		Índice de tração (kN·m·kg ⁻¹)		Orientação (%)
	DT	DM	DT	DM	
Barcelona 250	1,4±1,7	3,4±0,4	2,97±0,01	5,85±0,02	50,8±0,29
Brasil 250	2,2±0,8	4,4±0,7	3,39±0,01	6,21±0,02	54,6±0,22
Brasil 225	1,9±1,0	4,6±2,1	2,59±0,01	5,21±0,02	49,7±0,27

Pela Tabela 20, comparando as cartolinas da mesma natureza, ou seja, a Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e a Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, verifica-se pelos valores dos índices de todos os testes físico-mecânicos (rebentamento, rasgamento, rutura, tração e orientação) que a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é a mais resistente. Esta resistência pode estar relacionada com o facto da cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ conter uma gramagem superior. Deste modo, comparando as cartolinas que apresentam gramagem igual, Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, observa-se pelos valores dos índices dos testes físico-mecânicos que a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é a mais resistente. Esta diferença deve-se à natureza mecânica de cada uma das cartolinas. A cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é constituída por fibras resinosas e produzida a partir de pastas recicladas, químicas e/ou químico-termomecânicas, enquanto que a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é constituída por fibras folhosas e é produzida por pastas virgens que sofreram um tratamento mecânico ou termomecânico.

Em geral, a cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é a que apresenta menor resistência e menor qualidade enquanto que, a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ é a que apresenta melhores propriedades mecânicas, resistência e qualidade.

O teste PDA (Análise de Penetração Dinâmica) permitiu obter uma curva de molhabilidade dinâmica para cada uma das cartolinas em estudo, Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, obtendo-se informação acerca de características da superfície, nomeadamente, molhabilidade e absorção. As curvas de PDA das cartolinas encontram-se na Figura 39.

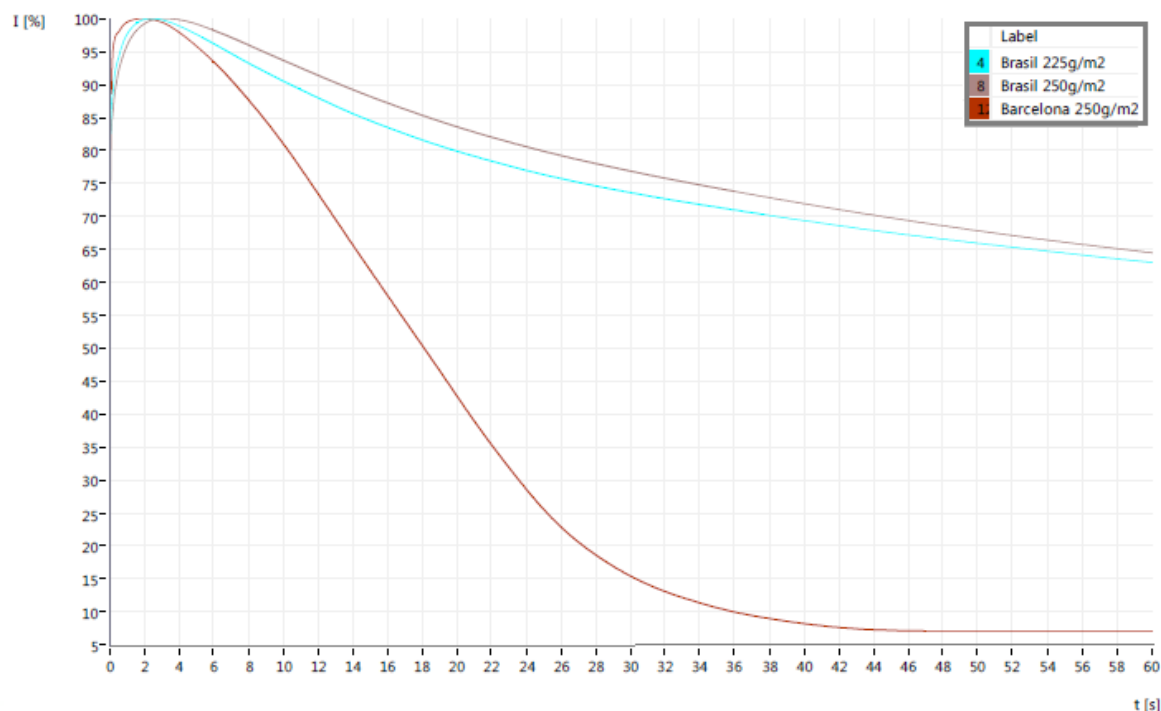


Figura 39 - Curvas de molhabilidade dinâmica das cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (vermelho), Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (castanho) e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (azul claro).

A partir da Figura 39, verifica-se que a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ apresenta maior grau de colagem e maior hidrofobicidade, seguida da cartolina Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e por último, da cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. A Tabela 21 apresenta os valores do teor de molhabilidade das cartolinas em estudo (W), estes representam a dificuldade de molhagem resultante da hidrofobia e rugosidade da superfície das cartolinas. Os valores de W confirmam as conclusões retiradas a partir das curvas de molhabilidade dinâmica das cartolinas.

Tabela 21 - Teor de molhabilidade das cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Cartolina ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	W
Barcelona 250	3,190
Brasil 250	11,662
Brasil 225	7,859

Através da Tabela 21, verifica-se que a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ apresenta maior dificuldade de molhagem, devido à hidrofobicidade e rugosidade da sua superfície, seguida da cartolina Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e por último da cartolina Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

No teste de adesividade PAT utilizaram-se as colas Euroflex 5119 e INDU C 2065 de modo a estudar a adesão das colas e a ligação do verso das cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Avelino Bastos 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e China 200 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ao cartão canelado. Assim sendo, este teste compara também o desempenho das cartolinas face aos dois tipos de colas e o seu impacto no processo de contracolagem na empresa. Os resultados destes ensaios encontram-se na Figura 40. É de salientar que estes testes foram efetuados a uma temperatura ambiente de $24\pm 1^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $63\pm 1\%$.

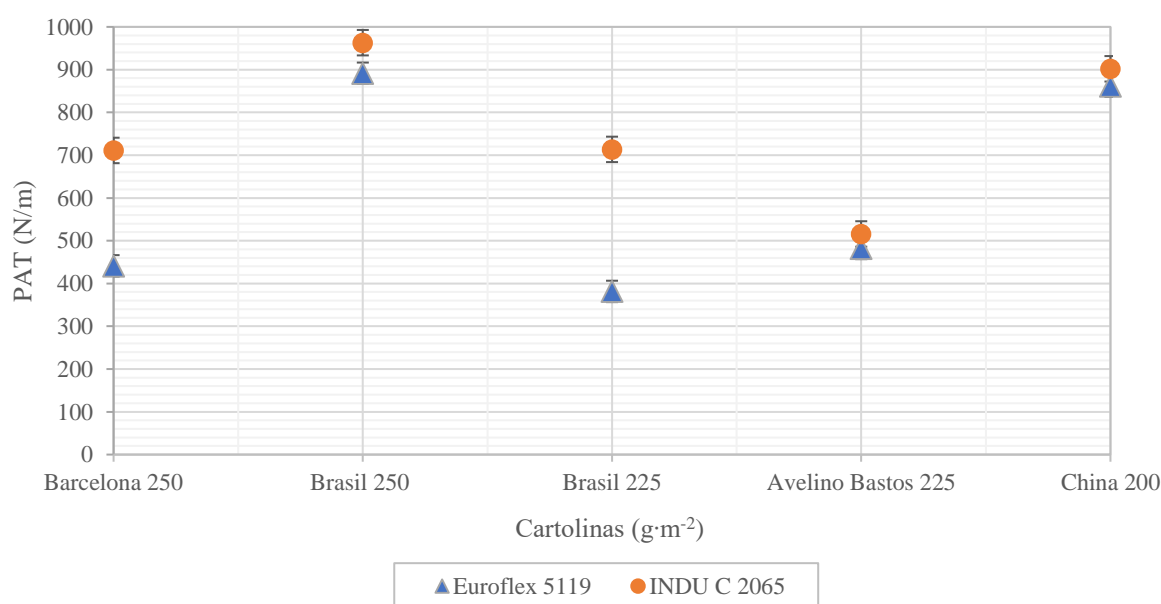


Figura 40 – Testes PAT realizados com as colas Euroflex 5119 e INDU C 2065 às cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Avelino Bastos 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e China 200 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

A partir da Figura 40, observa-se que a cola INDU C 2065 tem uma maior adesividade nas cartolinas em estudo, no entanto, esta adesividade por parte da cola resulta de uma maior impregnação desta nas cartolinas que prejudica a aparência das embalagens, como se pode verificar pelas Figuras 49 e 50 presentes no Anexo E. Assim sendo, apesar da cola Euroflex 5119 apresentar uma menor adesão com as cartolinas em estudo, esta garante uma contracolagem eficiente, garantindo um melhor aspeto visual da embalagem final da cartolina. Em relação às cartolinas em estudo, a que apresenta melhor adesividade com a cola Euroflex 5119 é a cartolina Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, seguida pela China 200 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, posteriormente Avelino Bastos 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, depois Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e por último Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

No teste de adesividade PAT também se utilizaram as colas frias Aquence FB 7371, Aquence FB 7362 e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 de forma a comparar a adesão das colas e a ligação do revestimento das cartolinas Barcelona 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 250 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Brasil 225 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Avelino

Bastos 225 g·m⁻² e China 200 g·m⁻² ao cartão canelado. Assim sendo, este teste compara o desempenho das cartolinas face aos 3 tipos de colas e o seu impacto no processo de colagem do cartão das embalagens na empresa. Os resultados destes ensaios encontram-se presentes na Figura 41. A determinação do tempo de secagem ótimo das colas utilizados no processo de colagem da empresa nos ensaios fabris realizados na CARTIG foram essenciais.

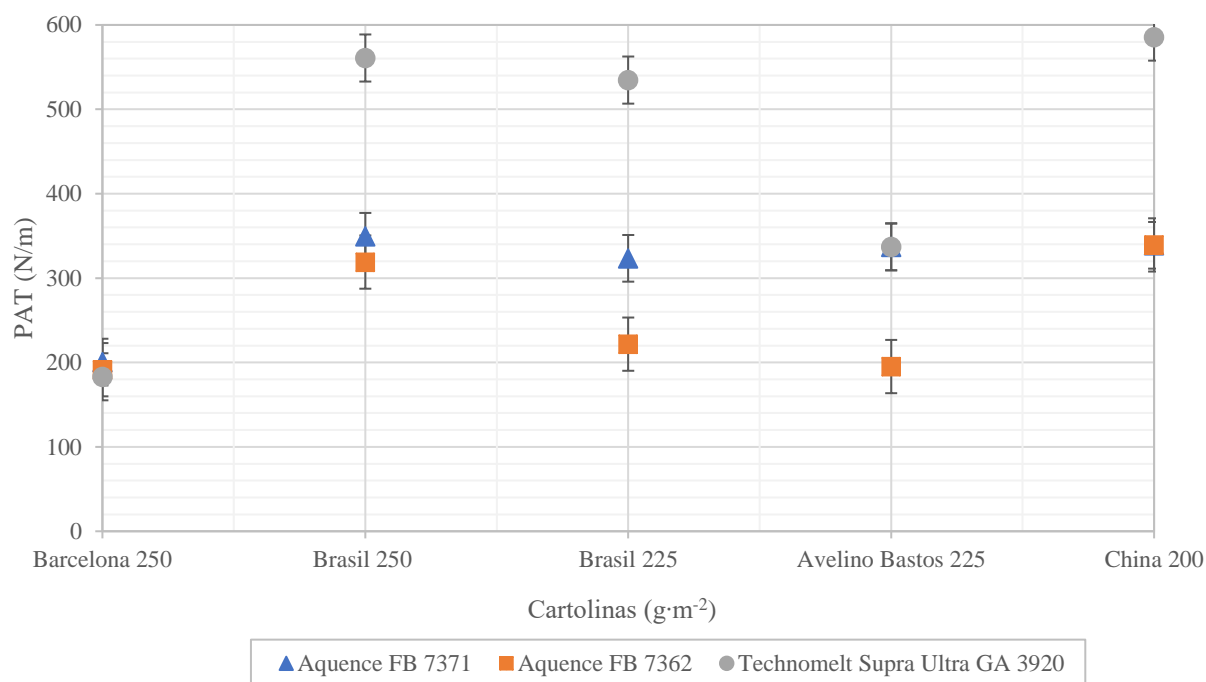


Figura 41 - Testes PAT realizados com as colas Aquece FB 7371, Aquece FB 7362 e Technomelt Supra Ultra GA 3920 às cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻², Brasil 225 g·m⁻², Avelino Bastos 225 g·m⁻² e China 200 g·m⁻².

Através da Figura 41 observa-se que das colas frias utilizadas a cola Aquece FB 7371 apresenta uma maior adesão com as cartolinas em estudo e garante uma colagem eficiente e um bom aspeto visual da embalagem final da cartolina. A cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 tem uma maior adesividade, mas a impregnação de humidade da cola na cartolina e no cartão canelado é nula, tendo em conta que esta cola contém um teor de sólidos de 100%. Em relação às cartolinas em estudo, a que apresenta melhor adesividade com a cola Aquece FB 7371 e Technomelt Supra Ultra GA 3920 é a cartolina China 200 g·m⁻², seguida pela cartolina Brasil 250 g·m⁻², posteriormente Avelino Bastos 225 g·m⁻², depois Brasil 225 g·m⁻² e por último Barcelona 250 g·m⁻².

5) Conclusão

Esta dissertação teve como objetivo avaliar a influência das condições de humidade e temperatura no desempenho de cartolinas e colas distintas, de forma a avaliar as condições processuais no fabrico de embalagens de cartão da Empresa Cartig, Cartão e Artigos para Embalagem, Lda., a fim de melhorar a aparência do produto final. As cartolinas pré-selecionadas, nomeadamente Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻² pois são as mais prejudiciais para a aparência das embalagens da empresa.

Inicialmente, a partir do estudo da composição química e morfológica das cartolinas pré-selecionadas, concluiu-se que a cartolina Barcelona 250 g·m⁻² é constituída por fibras resinosas e é produzida a partir de pastas recicladas, químicas, químico-termomecânicas ou mistura das duas. A cartolina Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻² são compostas por fibras folhosas e são produzidas a partir de pastas virgens, mecânicas ou termomecânicas.

Relativamente às condições processuais, utilizou-se a medição de ângulos de contacto com base no modelo de Laplace Young, com os líquidos-padrão água, diiodometano e formamida. Com esta técnica conclui-se que, um teor de humidade mais reduzido (40%), permite ângulos de contacto elevados, a humidade impregna-se menos nas cartolinas, sendo benéfico para a produção de embalagens de cartão da empresa. Considerando o mesmo teor de humidade e cartolina, um aumento de temperatura, faz com que os ângulos de contacto aumentem significativamente, tendo este fator maior efeito no desempenho das cartolinas no processo de contracolagem das embalagens de cartão. Através desta análise concluiu-se que, a cartolina Brasil 225 g·m⁻², seguida pela Brasil 250 g·m⁻² têm melhores performances no processo de contracolagem das embalagens da empresa.

Na determinação da energia superficial das cartolinas concluiu-se que o modelo OWRK não é viável, devido à incoerência do efeito do aumento da humidade relativa nas componentes polares associadas a cada uma das cartolinas. Nesta determinação existiu um único caso de sucesso, a cartolina Brasil 225 g·m⁻², a 20°C, a 40% e 80% de humidade. Como trabalho futuro, sugere-se a utilização de outro tipo de método para determinar a energia de superfície das cartolinas ou substituir a formamida por outro líquido-padrão com propriedades semelhantes.

A cola fria Euroflex 5119 é mais benéfica a temperaturas elevadas e teores de humidade reduzidos, comparativamente à cola fria INDU C 2065 para o processo de contracolagem de embalagens de cartão da empresa. A cola Aquence FB 7371 permite a formação de ângulos de contacto mais elevados tanto na parte do verso como do revestimento do cartão da embalagem, a temperaturas elevadas e humidade reduzida, comparativamente à cola Aquence FB 7362 sendo esta cola mais benéfica para o processo de colagem da empresa.

Como proposta de trabalhos futuros recomenda-se a realização de ensaios fabris nos processos de contracolagem e colagem da empresa, de forma a analisar quais os tipos de cartolinas e colas com melhor desempenho nestas unidades. Posteriormente, propõe-se a comparação com o estudo efetuado com a técnica de medição dos ângulos de contacto.

A cola fria de contracolagem que apresenta maior teor de sólidos e apresenta um melhor desempenho no processo de contracolagem é a Euroflex 5119. Da mesma forma, conclui-se que a cola de colagem que contém maior teor de sólidos e que será mais benéfica para o processo de colagem de embalagens de cartão é a Aquence FB 7371. A cola de contracolagem Euroflex 5119 e a cola de colagem Aquence FB 7371 apresentam ambas uma viscosidade elevada comparativamente às restantes (INDU C 2065 e Aquence FB 7362), possibilitando uma boa adesividade, sem prejudicar a aparência da embalagem.

Através da análise FTIR-ATR conclui-se que as colas frias Aquence FB 7371, Aquence FB 7362 e INDU C 2065 são compostas essencialmente pelo polímero PVA. Este polímero confere às colas, principalmente, resistência, boa adesividade, flexibilidade e uma secagem rápida. A cola fria Euroflex 5119 é constituída à base de isocianatos. Os isocianatos permitem que a cola tenha um excelente poder de adesão, uma elevada resistência à humidade e seja de fácil aplicação. A cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 é principalmente composta pelo polímero PE. O polietileno tem como vantagens, ser de baixo custo, flexível, tem boas propriedades isolantes e é de baixa permeabilidade.

A análise TGA permitiu os vários estágios de degradação dos constituintes poliméricos das colas e seus aditivos. Estes estágios traduzem-se em modificações e/ou perdas das propriedades físicas, químicas e mecânicas das colas. A cola fria Euroflex 5119 apresenta 3 estágios de degradação com as temperaturas de degradação máximas 110°C, 200°C e 350°C. A cola fria Aquence FB 7371 contém 3 estágios de degradação, sendo que as suas temperaturas de degradação máximas são 270°C, 350°C e 470°C. A cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 tem 2 estágios de degradação, com temperaturas de degradação máximas de 350°C e 500°C.

A partir da curva de DCS conclui-se que a cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920 é formada por dois polímeros ou um copolímero. Esta determinação foi possível devido à presença de dois degraus na curva de DCS, nos quais se distinguiram duas temperaturas de transição vítreas máximas, aos 85°C e 105°C. Por último, destaca-se que a partir dos 130°C a cola está apta para uso pois encontra-se num estado totalmente elástico, não sendo necessário o uso de uma temperatura tão elevada como a utilizada atualmente no processo de colagem das embalagens de cartão (180°C), permitindo assim reduzir o consumo energético da empresa.

Os ensaios fabris permitiram determinar o tempo de secagem ótimo das colas do processo de colagem da empresa. A cola fria Aquence FB 7371 demora entre 20 a 25 minutos e a cola quente

Technomelt Supra Ultra GA 3920 demora cerca de 5 minutos devido à interferência da humidade da cola fria na zona de colocação de cola quente no cartão da embalagem.

Os índices dos testes físico-mecânicos (rebetamento, rasgamento, rutura, tração, orientação, PDA e PAT) permitiram concluir que a cartolina Brasil 250 g·m⁻² é a que tem maior resistência, adesividade, hidrofobicidade, grau de colagem e qualidade, assim como, melhores propriedades físico-mecânicas e morfológicas. Por fim, através do teste PAT, análises e técnicas aplicados às colas nesta dissertação, das colas estudadas para o processo de contracolagem da empresa, distingue-se a cola fria Euroflex 5119, e das colas a serem aplicadas no processo de colagem de embalagens da CARTIG, destaca-se a cola fria Aquence FB 7371 e a cola quente Technomelt Supra Ultra GA, face ao seu bom desempenho e performance proporcionados à aparência das embalagens da CARTIG.

Como proposta de trabalho futuro, aconselha-se a realização do estudo da estabilidade dimensional das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻², através da análise da expansão húmida das cartolinas nas direções máquina e transversal, das colas frias utilizadas na dissertação, nomeadamente, Euroflex 5119, INDU C 2065, Aquence FB 7371 e Aquence FB 7362.

Por último, face às 3 cartolinas pré-selecionadas, a Brasil 250 g·m⁻² é a cartolina com melhores características, propriedades de resistência, qualidade e relação cola/adesividade. Esta em condições de humidade reduzida e temperaturas elevadas apresenta elevados ângulos de contacto com as colas estudadas, mantendo uma adesividade elevada e boa performance.

Por fim, destaca-se que todos os métodos e técnicas realizadas nesta dissertação são favoráveis ao estudo do desempenho dos componentes de cartão em embalagens. Sendo que, na indústria do papel e polímeros estão sempre a surgir novas e melhoradas soluções de cartolinas e colas, que podem ser analisadas com estas ferramentas.

6) Bibliografia

- [1] “Cartig | Soluções de embalagem,” 2017. [Online]. Available: <http://cartig.com/>. [Accessed: 03-Jan-2017].
- [2] Infopédia - Dicionário Porto Editora, “Impressão.” [Online]. Available: <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/impressao>. [Accessed: 25-Sep-2017].
- [3] Shengtian, “Flute Lamination Machines - TMB-E Semi-Automatic Flute Laminator.” [Online]. Available: <http://en.ytshengtian.com.cn/ProductShow.asp?ID=73>. [Accessed: 07-Jan-2017].
- [4] BOBST, “Die-cutting - Flatbed die-cutters.” [Online]. Available: <https://www.bobst.com/usen/products/die-cutting/die-cutters/#.WZsJOCiGPIU>. [Accessed: 07-Jan-2017].
- [5] BOBST, “Die-cutting - Flat bed die-cutting process.” [Online]. Available: <https://www.bobst.com/usen/products/die-cutting/process/#.WZsMoiGPIU>. [Accessed: 23-Jan-2017].
- [6] BOBST, “Die-cutting - Processed materials.” [Online]. Available: <https://www.bobst.com/usen/products/die-cutting/processed-materials/#.WZsNvyiGPIW>. [Accessed: 25-Jan-2017].
- [7] A. Camilo Napolitano, “Mercado de embalagens de papel cartão,” *Graphprint*, May 2016.
- [8] Sociedade de Consultores Augusto Mateus & Associados, “Estudo Estratégico e de Inovação do Setor das Indústrias Gráficas e de Transformação de Papel.” APIGRAF - Associação Portuguesa das Indústrias Gráficas, de Comunicação Visual e Transformadora do Papel, Porto, Portugal, 2014.
- [9] M. J. Kirwan, “Packing papers and Paperboards,” in *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2nd ed., London, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 20–25.
- [10] D. Twede, S. Selke, D.-P. Kamdem, and D. Shires, “Paperboard types and their properties,” in *Crates and Corrugated Board - Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, 2nd ed., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.: DESTech Publications, Inc., 2015, pp. 376–377.
- [11] D. Twede, S. Selke, D.-P. Kamdem, and D. Shires, “Corrugated Board Structure,” in *Crates and Corrugated Board - Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, 2nd ed., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.: DESTech Publications, Inc., 2015, pp. 453–456.
- [12] M. J. Kirwan, “Corrugated fibreboard packaging,” in *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2nd ed., London, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 313–315.
- [13] D. Twede, S. Selke, D.-P. Kamdem, and D. Shires, “Adhesion,” in *Crates and Corrugated Board - Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, 2nd ed., Lancaster, Pennsylvania,

- U.S.A.: DESTech Publications, Inc., 2015, pp. 289–295.
- [14] M. J. Kirwan, “Adhesive types,” in *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2nd ed., London, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 137–139.
- [15] M. R. Brandão, “Avaliação do desempenho de colas hot-melt para embalagens alimentares,” Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012.
- [16] P. J. T. Ferreira, “Estudos de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira,” Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.
- [17] M. J. Kirwan, “Board properties and test methods,” in *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2nd ed., London, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 321–324.
- [18] G. Bracco and B. Holst, “Contact Angle and Wetting Properties,” in *Surface Science Techniques*, 1st ed., London, UK: Springer Verlag, 2013, pp. 3–5.
- [19] P. Pinto, “Influência da estrutura química dos componentes da madeira no seu desempenho nos processos de produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas,” Tese de Doutoramento, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- [20] G. Wegener and D. Fengel, “Data of Wood Analysis,” in *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 1st ed., W. de Gruyter, Ed. Munich, 1983, pp. 56–57.
- [21] D. Evtyugin, *Composição Química*. Suporte Material da Disciplina Química de Materiais Agroflorestais, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [22] D. Evtyugin, *Guia de Trabalhos Práticos para Licenciatura em Engenharia Química*. Laboratórios de Engenharia Química 5, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
- [23] Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), “T 204 cm-97 - Solvent extractives of wood and pulp.” American National Standard, 2007.
- [24] Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), “T 211 om-02: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.” American National Standard, 2012.
- [25] DataPhysics, “Sessile drop method - Optical determination of the contact angle.” [Online]. Available: <http://www.dataphysics.de/2/start/understanding-interfaces/drop-shape-analysis/sessile-drop-method/>. [Accessed: 03-Apr-2017].
- [26] A. B. Figueiredo, D. V. Evtuguin, J. Monteiro, E. F. Cardoso, P. C. Mena, and P. Cruz, “Structure - Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol - Formaldehyde Resin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 2883–2890, 2011.
- [27] B. H. Stuart, “Spectral Analysis,” in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., London, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2004, pp. 45–70.

- [28] S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, and E. M. Pearce, “Thermogravimetric Analysis,” in *Polymer Synthesis and Characterization: A laboratory manual*, 1st ed., London, UK: Academic Press, 1998, pp. 108–112.
- [29] S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, and E. M. Pearce, “Differential Scanning Calorimetry,” in *Polymer Synthesis and Characterization: A laboratory manual*, 1st ed., London, UK: Academic Press, 1998, pp. 120–124.
- [30] D. Twede, S. Selke, D.-P. Kamdem, and D. Shires, “Chemical Pulping,” in *Crates and Corrugated Board - Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, 2nd ed., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.: DESTech Publications, Inc., 2015, pp. 186–191.
- [31] D. Twede, S. Selke, D.-P. Kamdem, and D. Shires, “Mechanical pulping,” in *Crates and Corrugated Board - Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, 2nd ed., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.: DESTech Publications, Inc., 2015, pp. 182–186.
- [32] K. V. Sarkanen, H.-M. Chang, and G. G. Allan, “Species Variation in lignins. 2. Coniferin lignins,” *TAPPI J.*, pp. 563–886, 1967.
- [33] G. Wegener and D. Fengel, “Characterization and Properties of Lignins and Lignin Derivatives,” in *Wood: Chemistry , Ultrastructure, Reactions*, 1st ed., W. Gruiter, Ed. Munich, 1983, pp. 151–157.
- [34] J. M. B. Fernandes Diniz, M. H. Gil, and J. A. A. M. Castro, “Hornification - Its origin and interpretation in wood pulps,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 37, no. 6, pp. 489–494, 2004.
- [35] I. Portugal, V. M. Dias, R. F. Duarte, and D. V. Evtuguin, “Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 11, pp. 4047–4055, 2010.
- [36] Institute of Chemistry University of Tartu from Estonia, “Polyvinyl acetate (PVA) – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials,” 2015. [Online]. Available: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/conservation_materials/polyvinyl-acetate-pva/. [Accessed: 10-Jul-2017].
- [37] Institute of Chemistry University of Tartu from Estonia, “Polyethylene – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials.” [Online]. Available: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/polyethylene-wax/. [Accessed: 10-Sep-2017].
- [38] Arquivo do Serviço de Documentação e Informação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, “Acetato de polivinilo.” [Online]. Available: <https://biblioteca.fe.up.pt/arquivo/glossario/acetato-de-polivinilo/>. [Accessed: 28-Sep-2017].
- [39] Indulutex Chemicals S.A., “Cola de poliuretano de alta qualidade.” [Online]. Available: <http://www.indulutex.pt/construcao-uni-700-2k-c1f9t>. [Accessed: 28-Sep-2017].
- [40] C. Vitela, “I Análise crítica ao controlo de qualidade e estabilidade de Aglomerantes à base de poliuretano. II Desenvolvimento e investigação de um aglomerante à base de Polifenóis de

- Origem Vegetal para produção de rolhas aglomeradas,” Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [41] R. Passatore, “Química Dos Polímeros,” *Esc. Técnica Estadual*, vol. 1, pp. 1–84, 2013.
- [42] L. Greenspan, “Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 81A, no. 1, p. 89, 1977.

7) Anexos

7.1) Anexo A - Procedimentos laboratoriais da análise química

7.1.1) Preparação das cartolinas para a realização da análise química

O analista ao realizar as experiências laboratoriais deverá utilizar sempre equipamento de segurança e proteção, ou seja, bata, luvas e óculos de proteção. O procedimento de preparação das cartolinas para posterior análise química, é o seguinte:

- 1º** Separar a cartolina nas várias camadas que a constitui utilizando uma pinça;
- 2º** Colocar entre $10,0000 \pm 0,0001$ gramas a $20,0000 \pm 0,0001$ gramas da camada do verso da cartolina num gobelé com o auxílio de uma pinça. Esta camada da cartolina é a que, por norma, está em contato com a cola em qualquer processo fabril.
- 3º** Com o auxílio de uma pinça separar a amostra de cartolina em bocados mais pequenos;
- 4º** Num gobelé de 2000 mL, colocar 1000 mL de água destilada e a amostra da cartolina;
- 5º** Com o auxílio de uma varinha mágica, mistura-se a água destilada e a amostra de cartolina até se observar a formação de uma polpa;
- 6º** Através de um kitasato com uma capacidade de 1000 mL, um filtro de Büchner e um papel de filtro, filtrar a polpa de cartolina até formar uma pasta coesa que contenha a menor quantidade de água possível, sendo que a polpa é transferida para o filtro com o auxílio de uma espátula e um esguicho de água;
- 7º** Após a filtração da pasta, retirar o papel de filtro do funil de Büchner com o auxílio de uma pinça;
- 8º** Separar a pasta com a pinça em bocados pequenos, espalhando estes na peneira para posterior secagem;
- 9º** Deixar a pasta de cartolina a secar na peneira entre 7 a 10 dias;
- 10º** Desfiar a pasta da cartolina para um gobelé;
- 11º** Efetua-se a pesagem da pasta de cartolina seca e desfiada, de modo a analisar as possíveis perdas de amostra no procedimento de preparação;
- 12º** Guardar a pasta de cartolina seca e desfiada num saco plástico fechado com fecho *zip*;
- 13º** Repetir este procedimento para as várias amostras de cartolinas que se pretende analisar;

14º Lavar todo o material e aspirar as peneiras com ar comprimido.

As pastas obtidas para cada cartolina encontram-se na Figura 42 [22].



Figura 42 – Pastas celulósicas das cartolinas Barcelona 250 g·m⁻² (1), Brasil 225 g·m⁻² (2) e Brasil 250 g·m⁻² (3).

7.1.2) Procedimento experimental da determinação do teor de humidade

As fibras de madeira que compõe as cartolinas a analisar são higroscópicas, ou seja, absorvem água. Deste modo, procede-se à determinação da percentagem de água nas mesmas. Esta determinação através da secagem das cartolinas em estudo numa estufa a 105±1°C e num exsiccador à temperatura ambiente, o que permitirá obter resultados fiáveis rapidamente [22]. O procedimento para a determinação da percentagem de água das cartolinas previamente preparadas, descreve-se nos seguintes passos:

- 1º** Colocar 9 gobelés pequenos na estufa a 105±1°C, durante 8 horas, para secar devidamente o material. Realiza-se 3 ensaios em paralelo para cada uma das cartolinas;
- 2º** Retirar os gobelés da estufa e colocá-los no exsiccador para arrefecer durante 30 minutos;
- 3º** Pesar cada um dos gobelés e identificar cada um;
- 4º** De seguida, pesa-se cerca de 1±0,0001 grama de cartolina para cada um dos gobelés com o auxílio de uma pinça;
- 5º** Colocar os gobelés com a cartolina na estufa a 105±1°C e deixa-se a secar até ao dia seguinte;
- 6º** Por fim, retira-se os gobelés com as cartolinas da estufa e efetua-se a pesagem de cada um destes;
- 7º** Guardar todas as amostras de cada uma das cartolinas para o qual se determinou a percentagem de água em sacos *zip*, para se preservar essa mesma humidade das pastas.

Na Figura 43 apresenta-se esquematicamente o procedimento experimental utilizado para a determinação do teor de humidade [22].

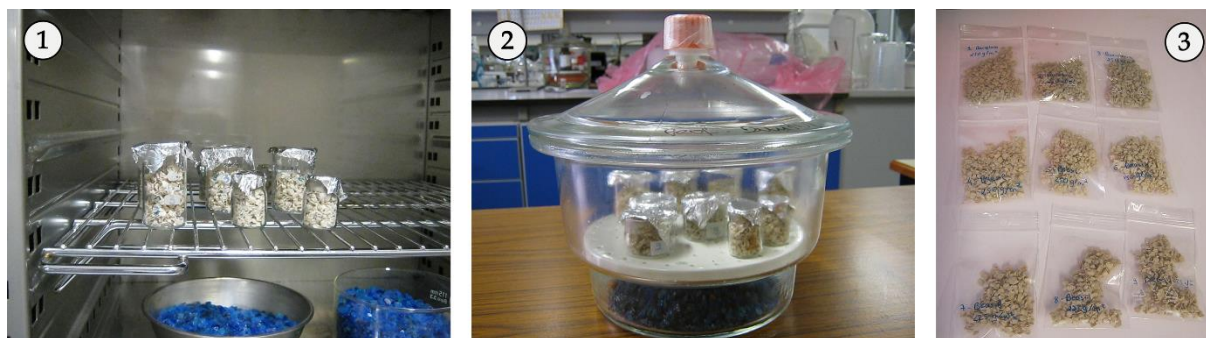


Figura 43 – Procedimento experimental: (1) Secagem a $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ das pastas na estufa, (2) Arrefecimento das pastas no exsicador e (3) Armazenamento e conservação das pastas com humidade específica em sacos zip.

7.1.3) Procedimento para determinação do teor de extratáveis

Os sistemas de solventes que podem ser utilizados na determinação de material não volátil solúvel em solvente, em madeira ou em pasta celulósica são diclorometano, etanol/tolueno ou acetona. Devido às preocupações de saúde, segurança e regulamentação associadas ao diclorometano e ao tolueno, utilizou-se como solvente a acetona, que tem menores preocupações e riscos de manuseamento, para a determinação da percentagem de compostos extratáveis.

O método experimental utilizado consiste numa extração com uma duração aproximada de aproximadamente 4h (24 ± 2 ciclos) num extrator *Soxhlet* que contém as amostras de cartolina, usando como solvente acetona. Este procedimento experimental foi efetuado duas vezes, de modo a obter-se 2 réplicas de cada amostra de cartolina [23]. O procedimento é adaptado da Norma T204 om-02 – *Solvent extractives of wood and pulp* e contém os seguintes passos:

- 1º** Pesar as 3 diferentes pastas em estudo, com humidade conhecida num cartucho de extração. De seguida, efetua-se a montagem da extração *Soxhlet* em série, como se encontra na Figura 44;
- 2º** Colocar 150 mL de uma solução de acetona e estabilizadores de ebulição (esferas de vidro e pequenos pedaços de porcelana), em cada um dos balões de fundo redondo que contém uma capacidade de 250 mL;
- 3º** Ligar as 3 mantas de aquecimento a uma temperatura elevada e efetuar as extrações durante 4 horas (24 ± 2 ciclos);
- 4º** Depois da extração e arrefecimento da manta de aquecimento, efetua-se a desmontagem do equipamento de extração em série;
- 5º** Evaporar o solvente (a acetona) dentro de um balão pesado de extração num evaporador rotativo;
- 6º** Utilizando pequenos porta-amostras, previamente pesados, evapora-se a acetona (solvente orgânico) com azoto, de forma a preservar nos porta-amostras os compostos extratáveis resultantes da extração

dos mesmos. É de salientar que para este fim, efetuam-se várias lavagens com acetona aos balões de fundo redondo de 250 mL;

7º Secar na hotte a pasta celulósica livre de extratáveis das 3 cartolinas dos cartuchos para evaporar o resto da acetona até o dia seguinte;

8º Pesar a pasta celulósica de papel livre de extratáveis e os porta-amostras que continham os extratáveis;

9º Determinar a percentagem de compostos extratáveis da pasta celulósica de cada uma das cartolinas;

10º Determinar a percentagem de água (humidade) de $0,5000 \pm 0,0001$ gramas de pasta celulósica de cada uma das cartolinas [23].



Figura 44 – Montagem da extração *Soxhlet* em série.

7.1.4) Procedimento experimental da determinação do teor de lenhina

O procedimento experimental utilizado para determinar a percentagem de lenhina Klason presente em cada uma da pasta das cartolinas em estudo encontra-se descrito em baixo. É de destacar que se realizaram duas réplicas do procedimento apresentado em simultâneo, para cada uma das cartolinas [22].

1º Pesar cerca de $1,0000 \pm 0,0001$ g de pasta sem extratáveis para um balão Erlenmeyer;

2º Colocar uma amostra de pasta num Erlenmeyer e medir 15,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72% com uma densidade de $1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o mesmo. Deixar que ocorra a reação entre o ácido e a amostra de forma a garantir a hidrólise, com agitação intermitente de 20 em 20 minutos durante 2 horas e 30 minutos, com o auxílio de uma vareta de vidro;

3º Diluir o conteúdo do Erlenmeyer com 250 mL de água (com pequenas porções de cada vez) e transferir o conteúdo do Erlenmeyer num balão de fundo redondo de 1000 mL;

4º Proceder ao refluxo da pasta hidrolisada e diluída com água durante 1 hora, de forma a extrair e isolar a lenhina Klason. Nas duas réplicas efetuadas na extração da lenhina Klason utilizaram-se 2 balões de fundo redondo de 1000 mL, 2 condensadores de serpentina, 2 suportes universais e 2 mantas de aquecimento. A par do refluxo, coloca-se um funil de Büchner de vidro a secar na estufa a $105\pm 1^\circ\text{C}$.

5º Retirar o funil de Büchner de vidro e colocá-lo num exsiccador durante 15 a 30 minutos. De seguida, filtrar o conteúdo do balão de fundo redondo da extração com o funil de Büchner de vidro de porosidade G4 (seco e limpo) previamente pesado. Posteriormente, lavar com água a 40°C , colocada a aquecer num Erlenmeyer numa placa de agitação e aquecimento, o filtrado, ou seja, a lenhina que está no filtro. Lavar até que as águas de lavagem adquiram um pH de 7, o qual se pode verificar utilizando um papel indicador universal pH 1-14;

6º Colocar o funil de Büchner de vidro com a lenhina Klason na estufa a $105\pm 1^\circ\text{C}$ durante 3 horas. De seguida, arrefecer o filtro durante 10 a 15 minutos num exsiccador e, posteriormente, determinar a massa do funil com a lenhina na balança analítica;

7º Colocar novamente o funil na estufa durante 1 hora. Ao fim deste tempo, retirar o funil da estufa e colocá-lo no exsiccador durante 10 a 15 minutos e posteriormente, volta-se a pesar o funil com a lenhina. Peser até o peso da amostra se manter constante.

Na Figura 45 apresenta-se esquematicamente o procedimento experimental utilizado para a determinação da percentagem da lenhina Klason [22].

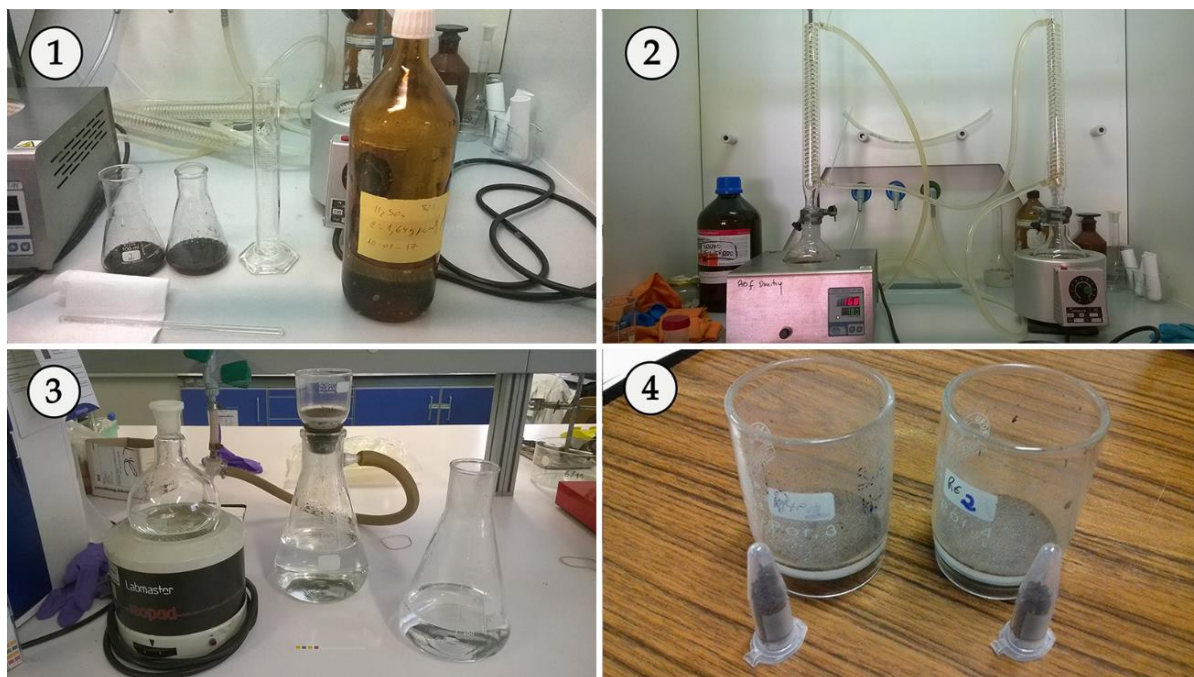


Figura 45 - Procedimento experimental: (1) Hidrólise da pasta com ácido sulfúrico, (2) Extração e isolamento da lenhina da pasta, (3) Filtração da lenhina, (4) secagem e armazenamento da lenhina.

7.1.5) Procedimento experimental da determinação do teor de cinzas

As temperaturas ótimas para a determinação do teor de cinzas na madeira com resultados produtivos são entre 525°C e 550°C. Normalmente, são feitas duas réplicas, em paralelo, de cada amostra de pasta de madeira.

O procedimento realizado para a determinação da percentagem de cinzas é adaptado da Norma T211 om-12 – *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C* [24]. Este contém os seguintes passos:

- 1º** Colocar os 6 cadinhos na mufla a $525 \pm 1^\circ\text{C}$ com o auxílio de uma pinça adequada a esta, durante 1 hora para calcinar possíveis impurezas e evaporar água dos poros do cadinho;
- 2º** Retirar os 6 cadinhos com uma pinça e colocar num exsicador durante 15 minutos para arrefecerem;
- 3º** Pesar rigorosamente os 6 cadinhos e colocar cerca de $1,0000 \pm 0,0001$ g grama de pasta celulósica de cada uma das cartolinas nos respetivos cadinhos, de forma a realizar 2 réplicas de cada uma das cartolinas;
- 4º** Colocar os cadinhos com o auxílio de uma pinça na mufla, a $525 \pm 1^\circ\text{C}$, a incinerar durante 3 a 4 horas;
- 5º** Retirar os 6 cadinhos com uma pinça da mufla e deixar arrefecer durante 15 minutos num exsicador;

6º Pesar os cadinhos com as cinzas numa balança analítica;

7º Determinar a percentagem de cinzas.

Na Figura 46 apresenta-se esquematicamente o procedimento experimental utilizado para a determinação do teor de cinzas [24].

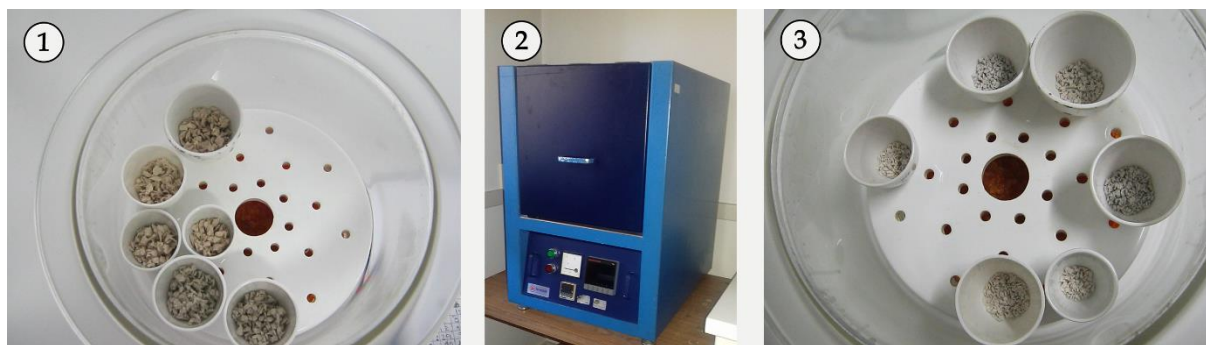


Figura 46 - Procedimento experimental: (1) Cadinhos com as amostras das pastas das cartolinas, (2) Incineração das pastas das cartolinas na mufla a $525 \pm 1^\circ\text{C}$, (3) Cadinhos com as cinzas, após a incineração das pastas na mufla.

7.1.6) Procedimento experimental para a análise dos açúcares

A experiência realizou-se à pressão atmosférica e a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

1º Hidrólise dos açúcares

1º Rotular os tubos soviril;

2º Pesar cerca de 10 miligramas de cada amostra para os tubos soviril;

3º Adicionar 400 μL de H_2SO_4 a 72 % a cada uma das amostras;

4º Incubar as amostras por 3 horas à temperatura ambiente constante e agitar as mesmas no vórtex de 20 em 20 minutos;

5º Adicionar 4,4 mL de água destilada a cada amostra e misturar cada uma utilizando o vórtex;

6º Incubar as amostras a 100°C por 2 horas e 30 minutos;

7º Arrefecer em gelo (as amostras podem ser congeladas e o procedimento pode continuar no dia seguinte).

2º Redução dos açúcares

- 1º** Adicionar 200 µL de 2-desoxiglucose como padrão interno (solução de 10 mg/mL) a cada uma das amostras e, posteriormente, agitar as mesmas no vórtex;
- 2º** Das amostras iniciais resultantes da hidrólise dos açúcares, retiraram-se alíquotas de 1 mL para tubos soviril e rotulam-se as mesmas;
- 3º** Adicionar 0,2 mL de NH_3 a 25 % a cada um dos tubos soviril e, de seguida, agitar as amostras dos tubos soviril utilizando um vórtex;
- 4º** Adicionar 0,1 mL de NH_3 3M contendo 150 mg/mL de NaBH_4 a cada um dos tubos soviril e, de seguida, agitar as amostras dos tubos soviril utilizando um vórtex;
- 5º** Incubar as amostras 1 hora a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ na estufa;
- 6º** Arrefecer-se as amostras em gelo;
- 7º** Adicionar 2 vezes 50 µL de ácido acético glacial, agitando no vórtex após cada utilização (para decomposição do excesso de NaBH_4);
- 8º** Posteriormente, colocam-se os tubos soviril a arrefecer em gelo.

3º Acetilação

- 1º** Das amostras anteriores, retira-se uma alíquota de 0,3 mL e rotulam-se as mesmas;
- 2º** Às amostras referidas anteriormente, adiciona-se 0,45 mL de 1-metilimidazol a cada um dos tubos e agitam-se os mesmos num vórtex;
- 3º** Adicionar 3 mL de anidrido acético e agitar novamente os tubos no vórtex;
- 4º** Incubar as amostras na estufa a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 30 min;
- 5º** Adicionar 3,75 mL de água destilada (excesso de água para destruir o anidrido acético) e 2,5 mL de diclorometano (extração dos acetatos de aldidol) a cada uma das amostras;
- 6º** Agitar as misturas no vórtex e realizar uma centrifugação às mesmas (baixa velocidade, máximo 2000 rpm, 30 segundos);
- 7º** Aspirar a camada superior (aquosa) com o auxílio de uma pipeta de Pasteur;
- 8º** Adicionar 3 mL de água destilada e 2 mL de diclorometano às amostras;
- 9º** Novamente, agitar as amostras no vórtex e realizar uma centrifugação às mesmas;
- 10º** Remover a fase aquosa das amostras com o auxílio de uma pipeta de Pasteur;
- 11º** Adicionar 3 mL de água destilada;

12º Agitar as amostras no vórtex e realizar uma centrifugação;

13º Remover novamente a fase aquosa.

14º Repetir adição de água, vórtex e centrifugação mais duas vezes.

15º Evaporar o diclorometano em azoto.

As soluções padrão de cada um dos açúcares podem ser feitas com concentrações de 30 mg de açúcar para 10 mL de solução e têm que ser sujeitas ao procedimento dos açúcares, mas só a partir do passo 2.

4º Análise por Cromatografia Gasosa (GC)

O resíduo seco deve ser dissolvido em 100 µL de acetona seca e injetar 1 µL no GC (ou então 50 µL para 0,5 µL). O GC a utilizar é o cromatógrafo de gás Varian 3350, equipado com uma coluna capilar DB-225 J&W (30 m × 0,25 mm i.d., com 0,15µm de espessura de filme) e detetor FID, usando N₂ como gás de arraste, com as seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor 225°C, temperatura da coluna 220°C e temperatura do detetor 250°C.

7.2) Anexo B – Procedimento experimental dos ângulos de contacto

7.2.1) No laboratório

As cartolinas nas quais se aplicou a técnica de medição de ângulos de contacto foram Barcelona 250 g·m⁻², Brasil 250 g·m⁻² e Brasil 225 g·m⁻², nas condições de humidade de 40% e 80%, à temperatura ambiente ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. A preparação das amostras nestas condições conteve os seguintes passos:

- 1º** Cortar amostras de cada uma das cartolinas com as mesmas dimensões da lamela de vidro;
- 2º** Colocar as amostras a condicionar com um controlo rigoroso das condições, numa câmara de humidade com o respetivo sal à humidade que se pretende atingir [42];
 - Sal de cloreto de magnésio (Cl_2Mg) de modo a atingir uma humidade de 40%;
 - Sal de brometo de potássio (BrK) de modo a atingir uma humidade de 80%;
- 3º** Colocar a câmara de humidade na bancada se for para condicionar à temperatura ambiente ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou, na estufa se for para condicionar as amostras à temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 4º** Guardar as amostras em sacos *zip* transparentes no exsiccador ou na estufa, no caso de as condicionar à temperatura ambiente ou à temperatura de 35°C , respetivamente.

É de destacar que para uma temperatura e humidade específica seriam necessárias ao todo 36 amostras de cartolina (12 amostras de cada uma das 3 cartolinas em estudo). No total foram necessárias 144 amostras de cartolinas cortadas com as dimensões de uma lamela de vidro para efetuar este estudo.

7.2.2) No equipamento OCA DataPhysics

7.2.2.1) Água, diiodometano e formamida

Primeiramente, coloca-se em modo manual o *software* necessário ao cálculo do ângulo de contacto. De seguida, coloca-se a seringa com o solvente no local apropriado e aperta-se os parafusos de forma a fixar a seringa no lugar correspondente à mesma. Posteriormente, muda-se o *software* do modo manual para modo automático e dispersa-se a gota do solvente com um determinado volume, utilizando um motor específico. Isto é:

- Motor 1 – *Water* – *Dosing Volume*: 3,00 mL
- Motor 2 – *Formamide* – *Dosing Volume*: 3,00 mL
- Motor 3 – *Diiodomethane* – *Dosing Volume*: 1,50 mL

Após dispersar-se a gota, grava-se um vídeo de 30 segundos que contém 200 *frames* por segundo. Neste vídeo é possível observar em que momento a gota estabiliza e retira-se o ângulo de contacto através do modelo de Laplace-Young utilizando a linha de base escolhida apropriadamente. O erro devolvido pela redondeza da gota característico do método *Ellipse Fitting* deve ser menor que 2. Este erro pode observar-se na janela de resultados *Result Colection* associado aos valores dos ângulos de contacto medidos.

7.2.2.2) Colas de contracolagem e colagem utilizadas na empresa

Inicialmente, coloca-se o *software* em modo manual, à posteriori coloca-se a seringa com a cola no local apropriado e aperta-se os parafusos de forma a fixar a seringa no lugar correspondente à mesma. Seguidamente, dispersa-se a gota de cola com um volume de 8,00 mL usando o Motor 1 correspondente à água.

Neste procedimento, como é difícil ver a estabilização da gota da cola para além de um vídeo de 30 segundos, a partir do momento em que a cola entra em contacto com a superfície da cartolina começa a cronometrar-se um tempo de 3 minutos para efetuar-se várias medições dos ângulos de contacto da gota e existir coerência nestas medições.

No vídeo de 30 segundos, é possível marcar a linha de base que vai permitir a medição dos ângulos de contacto de uma forma contínua, de forma a determinar o ponto 0, o ponto a partir do qual a gota estabiliza em contacto com a superfície da cartolina.

Neste procedimento também se regista o ângulo de contacto da gota no final do vídeo dos 30 segundos e ao final dos 3 minutos, de forma a tentar obter 10 gotas com valores similares e coerentes para fazermos uma análise coerente dos resultados.

7.3) Anexo C – Testes físico-mecânicos

➤ Teste de Adesividade (PAT, *Pin Adhesion Test*)

O procedimento experimental deste teste descreve-se na Figura 47, onde (1) representa a face de cartolina e o cartão canelado, (2) e (3) a colocação de cola no cartão canelado, (4) a cartolina e o cartão canelado contracolados, (5) e (6) a introdução do cartão canelado nos pinos de encaixe do equipamento, (7) o equipamento que permite a realização do teste PAT, e por fim, (8) e (9) representam os resultados devolvidos pelo equipamento após a realização do teste.

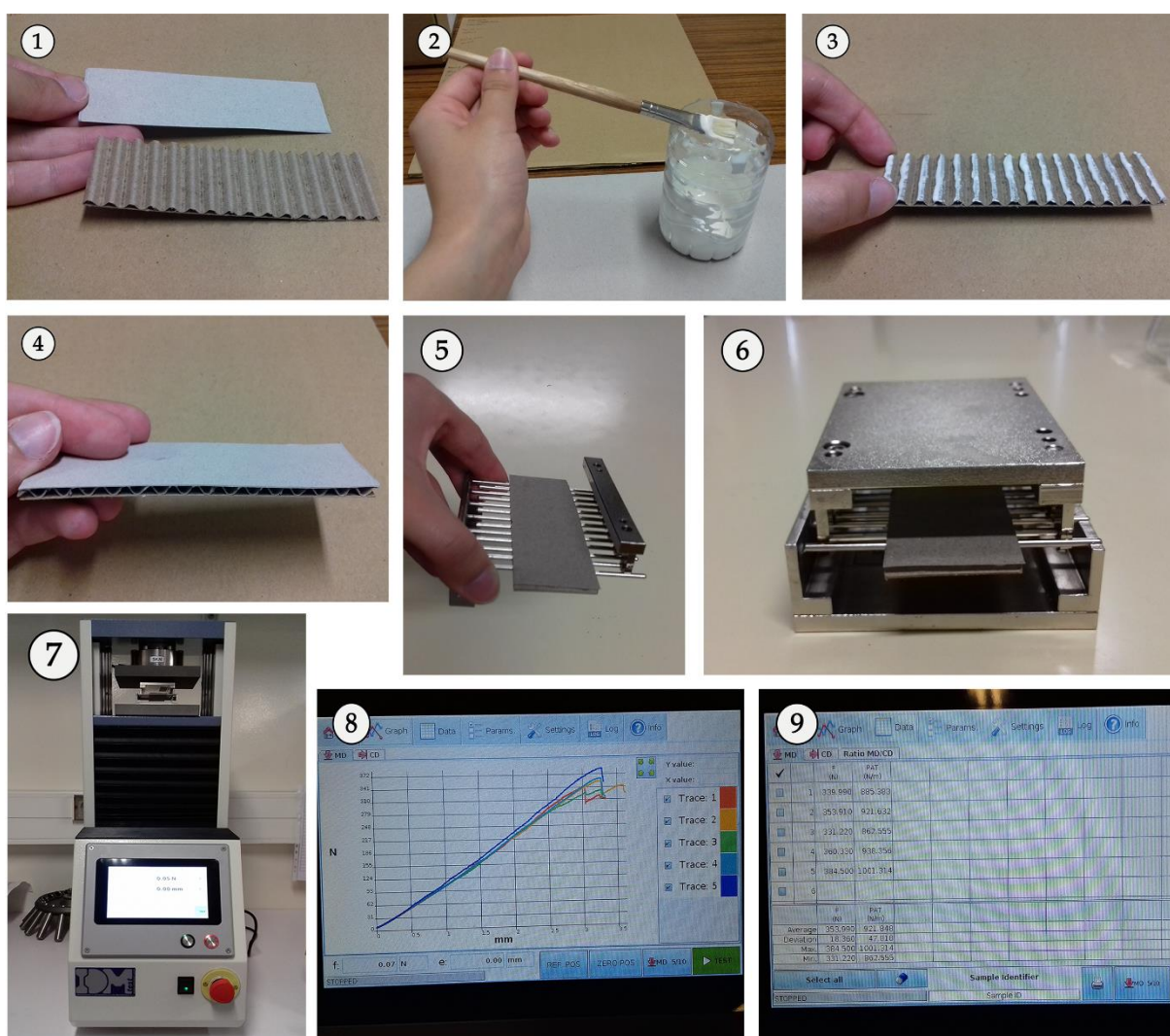


Figura 47 - Procedimento experimental desenvolvido para o Teste de Adesividade (PAT).

➤ Análise de Penetração Dinâmica (PDA)

A Análise da Penetração Dinâmica da água foi realizado no equipamento *Surface & Sizing Tester (EST 12 - emtec)*. O funcionamento deste equipamento é baseado em ultrassons de forma a medir a penetração dinâmica de líquidos na cartolina. Este equipamento encontra-se ligado a um computador, o qual contém um *software* específico que permite obter uma curva de molhabilidade dinâmica da amostra, obtendo-se informação das características da superfície, molhabilidade e absorção da mesma.

O princípio de funcionamento do equipamento encontra-se na Figura 48 e na Tabela 22, estão detalhadas as alterações físicas das cartolinas com a água e o impacto destas alterações no sinal ultrassónico do teste.

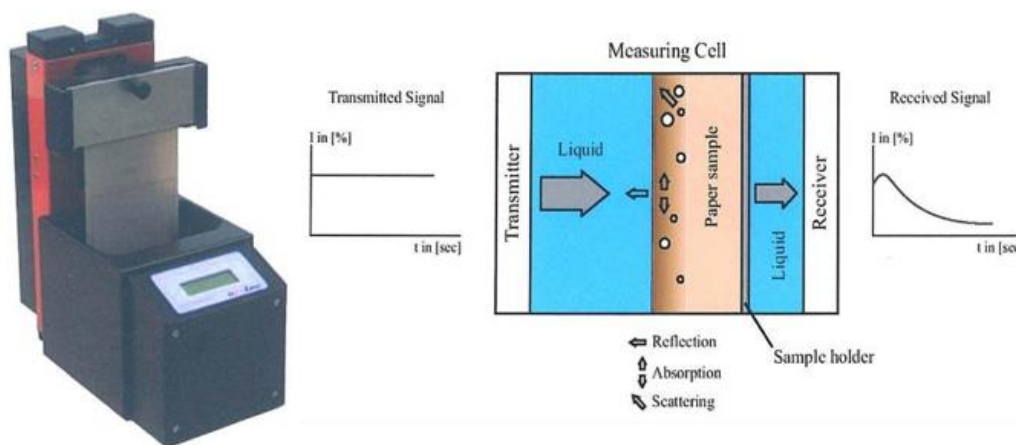


Figura 48 - Princípio de funcionamento do equipamento *Surface & Sizing Tester (EST 12 - emtec)*.

Tabela 22 - Princípio de funcionamento do equipamento e teste PDA detalhado.

Princípio de funcionamento detalhado	
Cartolina	Sinal
1º A cartolina está preenchida com ar e contém uma camada de ar à superfície após imersão em água.	1º No gráfico é traçado o ponto de início do sinal após a imersão da cartolina na água.
2º A cartolina ainda está preenchida com ar, mas a camada de ar à superfície da cartolina é removida após a imersão na água.	2º O sinal aumenta com a diminuição da reflexão do sinal ultrassónico.
3º A superfície da cartolina está totalmente molhada. A água começa a penetrar na primeira camada da cartolina	3 – O sinal aumenta porque devido à diminuição da absorção ultrassónica.
4º A superfície da cartolina e a primeira camada desta estão completamente molhadas. A água consegue penetrar totalmente no interior da cartolina.	4 – O sinal diminui porque aumenta o espalhamento ultrassónico nas pequenas bolhas de ar.

7.4) Anexo D – Ensaios fabris para determinação do tempo ótimo de secagem das colas do processo de colagem da empresa

➤ Sem plasticização

1º ensaio

As condições do 1º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartão canelado;
- Cola fria Aquence FB 7371;
- Temperatura inicial do ensaio: 22 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 66 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,66 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 – Primeiro ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR verso (%)	HR Revestimento (%)
23	65	0	0	160	25,2	24,3
24	64	10	600	763	17,6	17,5
24	63	15	900	1065	15,6	15,0
24	64	20	1200	1355	16,5	13,8
24	64	25	1500	1675	18,7	17,7

2º ensaio:

As condições do 2º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartolina Avelino Bastos 225 g·m⁻² (AB);
- Cola fria Aquence FB 7362 e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920;
- Temperatura inicial do ensaio: 26 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 58 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,66 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 - Segundo ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)	HR <i>hot melt</i> (verso e revestimento) (%)
27	59	0	0	223	28,2	28,2	8,4
27	59	2,5	150	340	22,6	22,6	6,2
27	58	5	300	499	23,0	23,0	<6
27	57	10	600	798	19,2	19,2	<6
28	56	15	900	1096	10,9	18,7	<6
28	55	20	1200	1390	9,9	13,7	<6
28	55	25	1500	1691	9,5	14,7	<6
29	54	30	1800	169	9,9	12,6	<6

3º ensaio:

As condições do 3º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartolina China 200 g·m⁻² (CHI);
- Cola fria Aquence FB 7371;
- Temperatura inicial do ensaio: 22 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 63 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,84 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 - Terceiro ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)
23	62	0	0	151	13,1	27,0
23	63	10	600	744	12,0	20,9
23	63	20	1200	1343	12,2	15,8
24	62	25	1500	1642	12,3	14,9
24	62	30	1800	1944	11,2	14,6
25	61	35	2100	2243	11,7	13,6
25	61	40	2400	2545	12,4	13,3

4º ensaio:

As condições do 4º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartolina China 200 g·m⁻² (CHI);
- Cola Aquence FB 7371;
- Temperatura inicial do ensaio: 26 °C;

- Humidade relativa inicial do ensaio: 59 %;
- Velocidade da manta da máquina: $0,66 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 - Quarto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)
27	58	0	0	186	25,3	30,7
27	57	10	600	787	23,5	24,5
28	56	20	1200	1386	23,0	Zona rasgada
28	55	25	1500	1697	16,5	16,9
28	55	30	1800	2002	15,3	15,9
28	55	35	2100	2315	14,7	14,6
28	55	40	2400	2614	14,3	14,6

5º ensaio

As condições do 5º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartolina China $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (CHI);
- Cola fria Aquence FB 7371 e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920;
- Temperatura inicial do ensaio: 23 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 65 %;
- Velocidade da manta da máquina: $0,84 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27 - Quinto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)	HR <i>hot melt</i> (revestimento) (%)	HR <i>hot melt</i> (verso) (%)
24	64	0	0	153	10,0	13,2	7,7	<6
24	64	2,5	150	309	8,7	18,6	<6	<6
24	64	10	600	755	9,8	15,7	<6	<6
25	63	20	1200	1352	8,4	15,3	<6	<6
26	62	25	1500	1667	10,7	16,2	<6	<6
26	61	30	1800	1960	11,8	14,9	<6	<6
26	61	35	2100	2247	13,2	12,9	<6	<6
27	60	40	2400	2529	11,8	12,8	<6	<6

6º ensaio

As condições do 6º ensaio sem plasticização são as seguintes:

- Cartolina China 200 g·m⁻² (CHI);
- Cola fria Aquence FB 7371;
- Temperatura inicial do ensaio: 27 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 59 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,60 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 - Sexto ensaio sem plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)
27	58	0	0	218	17,9	24,4
28	57	10	600	818	13,6	19,7
29	56	20	1200	1419	14,1	17,8
29	56	25	1500	1719	11,2	16,8
29	56	30	1800	2019	12,1	14,8
30	55	35	2100	2315	12,2	14,1
30	54	40	2400	2638	11,6	13,4

➤ Com plasticização

1º ensaio

As condições do 1º ensaio com plasticização são as seguintes:

- Cartolina Avelino Bastos 225 g·m⁻² (AB);
- Cola fria Aquence FB 7371 e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920;
- Temperatura inicial do ensaio: 25 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 62 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,54 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 29.

Tabela 29 - Primeiro ensaio com plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)	HR hot melt (revestimento) (%)	HR hot melt (verso) (%)
25	61	0	0	167	9,3	25,7	9,8	9,0
25	61	2,5	150	340	22,6	22,6	6,2	6,2
25	60	5	300	470	10,2	21,8	<6	<6
25	59	10	600	792	9,3	20,5	<6	<6
26	58	15	900	1063	9,1	21,1	<6	<6
26	57	20	1200	1409	9,2	22,0	<6	<6
27	55	25	1500	1704	10,3	17,3	<6	<6
27	54	30	1800	2050	8,6	17,8	<6	<6
28	53	35	2100	2296	14,0	14,0	<6	<6
29	52	40	2400	2594	8,1	13,1	<6	<6

2º ensaio

As condições do 2º ensaio com plasticização são as seguintes:

- Cartolina Avelino Bastos 225 g·m⁻² (AB);
- Cola fria Aquence FB 7371 e cola quente Technomelt Supra Ultra GA 3920;
- Temperatura inicial do ensaio: 26 °C;
- Humidade relativa inicial do ensaio: 53 %;
- Velocidade da manta da máquina: 0,54 m·s⁻¹.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30 - Segundo ensaio com plasticização realizado na máquina de acabamento das embalagens.

T_{amb} (°C)	HR (%)	Tempo pós- máquina (min)	Tempo pós- máquina (s)	Tempo final (s)	HR fria revestimento (%)	HR fria verso (%)	HR hot melt (revestimento) (%)	HR hot melt (verso) (%)
27	52	0	0	162	10,0	28,4	9,7	7,0
28	47	2,5	150	308	8,5	22,7	8,8	7,8
28	46	5	300	461	7,3	24,5	<6	<6
29	45	10	600	805	7,3	21,8	<6	<6
29	44	20	1200	1405	9,6	17,0	<6	<6
29	44	30	1800	2003	15,7	15,7	<6	<6
30	43	35	2100	2290	8,2	14,7	<6	<6
30	42	40	2400	2577	<6	21,5	<6	<6

7.5) Anexo E – Problemas identificados nas embalagens de cartão

As Figuras 49 e 50 demonstram o problema da impregnação da cola fria INDU C 2065 utilizada no processo de contracolagem de cartão, aquando a realização do teste PAT.

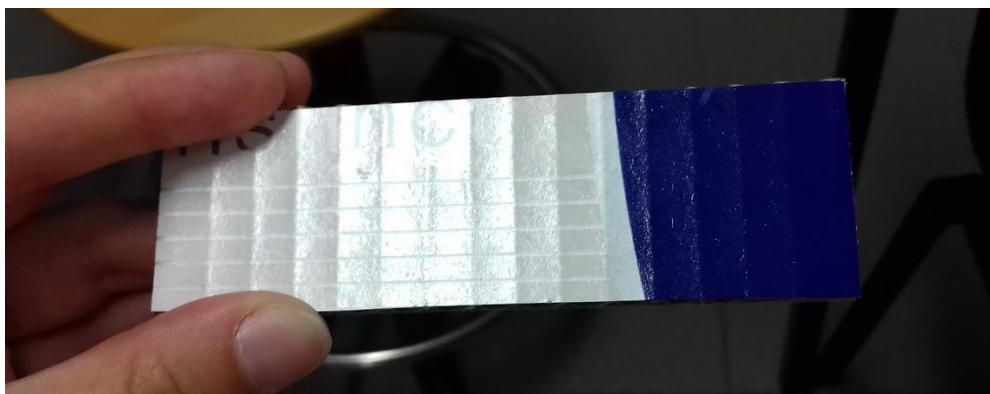


Figura 49 - Cartolina China 200 g·m⁻² contracolada com a cola INDU C 2065 para o teste PAT.



Figura 50 - Cartolina Avelino Bastos 225 g·m⁻² contracolada com a cola INDU C 2065 para o teste PAT.